

Synthese funktionaler Metallo-Blockcopolymerer



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
kumulative Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Markus Gallei
aus Darmstadt

Referent:

Korreferenten:

Tag der Einreichung:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. Matthias Rehahn
Prof. Dr. Markus Biesalski,
Prof. Dr. Volker Abetz
5. Oktober 2010
22. November 2010

Darmstadt 2010

D17



*Meinem Sohn Aaron Paul &
Meiner Tochter Svenja Denise*



Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Februar 2007 bis September 2010 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

[1] M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1463.

[2] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1844.

[3] M. Gallei, S. Tockner, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid. Commun.* **2010**, *31*, 889.

[4] C. Kloninger, M. Gallei, V. Bellas, M. Rehahn, *IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization*, Book of Abstracts, Sept., **2007**, 71.

[5] M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Polymer Preprints* **2009**, *50*(2), 456.

[6] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, F49-F50.



Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn möchte ich herzlichst für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis danken. Außerdem möchte ich ihm für die vielen interessanten, stets motivierenden und gewinnbringenden Gespräche nicht nur ausschließlich wissenschaftlicher Natur danken.

Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski und Herrn Prof. Dr. Volker Abetz möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Stefan Tockner, der mich auf allen Wegen begleitet hat und ohne den diese Arbeit sicherlich ein ganz anderes Bild bekommen hätte. Er war es, der mir die Methoden der anionischen Polymerisation ganz besonders schmackhaft gemacht hat, und zusammen mit ihm war kaum ein Monomer vor einer Polymerisation sicher.

Herrn Richard Weiss möchte ich für die vielen lustigen Momente im Laboralltag danken, an denen wir gemeinsam gegen leere Lösungsmittelkannen und den Untergang elektronischer Gerätschaften gekämpft haben. („BamBam“)

Herrn Dr. Roland Klein möchte ich für die vielen beratenden und zielführenden Gespräche und für die Erkenntnisse beim Entknäulen diverser Polymerprobleme danken.

Bei Frau Cornelia Gräfining möchte ich mich nicht nur für die Nachlieferung etwaiger zuckerhaltiger Ware, sondern auch für die Behebung vieler bürokratischer und versandtechnischer Probleme bedanken.

Frau Marion Trautmann möchte ich für die hilfreiche Unterstützung bei so mancher Polymeranalytik und Probenpräparation bedanken.

Herrn Bernhard Schmidt möchte ich für die Zeit danken, in der er seine Hauptvertiefungsarbeit bei mir gemacht hat. Es war sehr beeindruckend, wie viele Ergebnisse in so kurzer Zeit produziert werden konnten.

Den anderen jetzigen wie auch mittlerweile ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich für die vielen schönen Momente – sei es auf dem Balkon, in der entropiegesteuerten Kaffeeecke oder auf dem Ponyhof – danken. Das einzigartige Klima innerhalb des Arbeitskreises trug sehr zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn Dr. Jens Paule Langecker danke ich im Speziellen für den immensen organisch-synthetischen und typographischen Wissensaustausch. Mit niemandem sonst kann man so gut über die Lobry-de-Bruyn-van-Ekenstein-Umlagerung debattieren.

Valentina Mass, Christoph Brinkmann, Karsten Rode und Michael Al Samman möchte ich für die Unmengen produzierter analytischer Daten danken.

Weiterhin möchte ich der NMR-Abteilung des Clemens-Schöpf-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der TU Darmstadt für die schnelle und zuverlässige Bearbeitung der Messaufträge, sowie der Möglichkeit zur Selbstmessung am ARX 300 danken.

Meiner Familie und im Besonderen meiner Frau Anne möchte ich ganz besonders für die mannigfaltige Unterstützung während des Studiums und der Anfertigung der Doktorarbeit danken.





Wir leben in einem Universum, dessen Alter wir nicht berechnen können, umgeben von Sternen, deren Entfernung wir nicht kennen, zwischen Materie, die wir nicht identifizieren können, und alles funktioniert nach physikalischen Gesetzen, die wir eigentlich nicht verstehen.

A Short History of Nearly Everything, Bill Bryson





1. Inhaltsverzeichnis

1.	Inhaltsverzeichnis	i
2.	Einleitung	- 1 -
3.	Blockcopolymere in den Nanowissenschaften	- 4 -
3.1.	Thermoplastische Elastomere	- 8 -
3.2.	Mizellen- und Vesikelbildung durch amphiphile Blockcopolymere	- 11 -
3.3.	Industrielle amphiphile Blockcopolymere	- 16 -
3.4.	Blockcopolymer-Hybride in der Nanotechnologie	- 16 -
4.	Theorie der Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren	- 23 -
4.1.	Das Strong Segregation Limit (SSL)	- 26 -
4.2.	Das Weak Segregation Limit (WSL)	- 28 -
4.3.	Das Intermediate Segregation Limit (ISL) und die Self-Consistent-Field-Theorie	- 29 -
4.4.	ABC-Triblockcopolymer-Strukturen	- 31 -
5.	Metallhaltige Polymere	- 34 -
5.1.	Ferrocene	- 36 -
5.2.	Meilensteine in der Geschichte metallocenhaltiger Polymerer	- 38 -
5.3.	Polymere mit lateral gebundenen Ferroceneinheiten	- 40 -
5.4.	Polymere mit Ferrocenen in der Hauptkette	- 43 -
6.	Synthese von Blockcopolymeren	- 48 -
6.1.	Initiatoren der anionischen Polymerisation	- 50 -
6.2.	Kinetik der anionischen Polymerisation	- 52 -
6.3.	Molekulargewichtsverteilung	- 54 -
6.4.	Einfluss der Ionensolvatation auf die Kinetik	- 55 -
6.5.	Anionisch polymerisierbare Monomere	- 56 -
6.5.1.	Die anionische Polymerisation von Styrol	- 57 -
6.5.2.	Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat	- 57 -
6.5.3.	Die anionische ringöffnende Polymerisation heterozyklischer Monomerer	- 59 -
6.6.	Kopplungsmethoden zum Aufbau von Blockcopolymerstrukturen	- 63 -
7.	Aufgabenstellung	- 66 -
8.	Kumulativer Teil der Dissertation	- 67 -
8.1.	Synthese definierter Poly[styrol- <i>b</i> -(ferrocenylmethylmethacrylat)]-Blockcopolymerer	- 67 -
8.2.	Silacyclobutan-vermittelte Reaktivierung schlafender Polyvinylferrocen-Anionen zur Synthese neuartiger, metallhaltiger Blockcopolymerer	- 75 -
8.3.	Silacyclobutan-basierte Diblockcopolymere mit VFc, FMMA und FS	- 86 -
8.4.	Metal-Containing Polymers via Living Anionic Polymerization	- 95 -
8.5.	Definierte PFMMA-Diblockcopolymere über die Lebende Anionische Polymerisation	- 97 -
8.6.	Synthese und Morphologie hochdefinierter PVFc-Blockcopolymerer	- 100 -

9. Zusammenfassung und Ausblick	- 103 -
10. Literatur	- 105 -

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ATRP	Atom-Transfer-Radikalische-Polymerisation
BC	Blockcopolymer
CH	Cyclohexan
DBU	1,8-Diaza[5.4.0]bicycloundec-7-en
DIS	Disorder (ungeordneter Phasenbereich)
DMSB	Dimethylsilacyclobutan
DPE	1,1-Diphenylethylen
DPHLi	1,1-Diphenylhexyllithium
EPR	Enhanced Permeability and Retention
FMMA	Ferrocenylmethylmethacrylat
FS	Ferrocenyldimethylsilan
Gln.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
I	Isopren
ISL	Intermediate Segregation Limit
MALDI-TOF-MS	Matrix-unterstützte Laser-Desorptions/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
MeOH	Methanol
MMA	Methylmethacrylat
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium

NLO	Nichtlineare Optik
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ODT	Order-Disorder-Transition
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
PBd	Poly(butadien)
PBG	Photonische Halbleiter
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PDMSB	Poly(dimethylsilacyclobutan)
PEO	Polyethylenoxid
PI	Polyisopren
PFS	Poly(ferrocenyldimethylsilan)
PO	Propylenoxid
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PVFc	Polyvinylferrocen
RAFT	Reversible-Addition-Fragmentierung-Kettenübertragung
ROMP	Ringöffnungsmetathese-Polymerisation
ROP	Ringöffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
S	Styrol
SAM	Self Assembled Monolayer
SANS	Kleinwinkel-Neutronen-Streuung
SAXS	Kleinwinkel-Röntgen-Streuung
SBM	Poly(styrol- <i>b</i> -butadien- <i>b</i> -methylmethacrylat)

SBR	Poly(styrol- <i>b</i> -butadien)-Elastomer
<i>s</i> -BuLi	<i>sec</i> -Butyllithium
SCFT	Self-Consistent-Field-Theorie
SEBM	Poly(styrol- <i>b</i> -(ethylen-co-butylen)- <i>b</i> -methylemethacrylat)
SET	Einelektronentransfer
SEBS	Poly(styrol- <i>b</i> -ethylen-co-butylen- <i>b</i> -styrol)
SIS	Poly(styrol- <i>b</i> -isopren- <i>b</i> -styrol)
SMART	Self-Assembling Membranes Active Regulated Transporters
SSL	Strong Segregation limit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan
TPA	Polyether(ester)- <i>b</i> -amide
TPE	Thermoplastische Elastomere
TPEE	Polyesterelastomere
TPU	Thermoplastische Polyurethane
VFc	Vinylferrocen
WSL	Weak Segregation Limit

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Darstellungen verschiedener Morphologien hochgradig einheitlicher linearer ABC-Triblockcopolymere in Abhängigkeit von der Länge der Polymersegmente. Die Mikrodomänen werden farbig entsprechend des oben gezeigten, linearen Polymers dargestellt.^{[12]-[14]}
- Abbildung 2: Anzahl der Veröffentlichungen zum Konzept „Blockcopolymere“ bis zum Jahr 2010.^[6]
- Abbildung 3: Phasenstruktur eines ABA-Dreiblockcopolymeren mit den Eigenschaften eines TPE: Die terminalen Hartphasen (rot) sind über die zentralen Blockketten (schwarz) der Weichphase miteinander verbunden.
- Abbildung 4: Schematische Darstellung zur Ausbildung einer supramolekularen Nanostruktur, einer sogenannten Blockcopolymer-Mizelle, durch ein amphiphiles Blockcopolymer in wässrigem Medium.
- Abbildung 5: Schematische Repräsentation eines Polymervesikels und einige theoretisch mögliche Blockcopolymerstrukturen, die die Membranen bilden.
- Abbildung 6: Schema zur Generierung geordneter, nanostrukturierter Keramiken. Die gelösten hybriden Blockcopolymere zur Bildung der späteren Keramiken ordnen sich nach Entfernung des Lösungsmittels zu Zylindern oder Lamellen aus. Nach anschließender Pyrolyse bleiben diese Strukturen erhalten, während der organische Anteil heraus gebrannt ist.^[32]
- Abbildung 7: Hellfeld-TEM-Aufnahme eines ternären Gemischs aus einem Poly(styrol-*b*-ethylenpropylen) mit Gold- und Siliziumnanokristallen. Die Goldnanokristalle setzen sich selektiv an die Grenzflächen des Blockcopolymers, während sich die Siliziumnanokristalle in die Poly(ethylenpropylen)-Phase einlagern.^[39]
- Abbildung 8: Übersicht über aktuelle Anwendungen in der Nanotechnologie, ausgehend von Blockcopolymeren und anschließender Behandlung der durch Selbstorganisation entstandenen Strukturen.^[38]
- Abbildung 9: Schematische Übersicht über aktuelle Anwendungen in der Nanotechnologie ausgehend von Blockcopolymeren und anschließender Behandlung der Strukturen.^[38]
- Abbildung 10: Mögliche Morphologien von AB-Diblockcopolymeren im geordneten Bereich der Theorie nach LEIBLER.^[69] Je nach Zusammensetzung der Blockcopolymere ergeben sich Kugeln in einer Matrix, Zylinder in einer Matrix oder Lamellen.
- Abbildung 11: Schematische Darstellung eines lamellaren Blockcopolymersystems mit den Domänen der Blöcke A und B. Die Verknüpfungspunkte der Blöcke liegen in der hier überdimensioniert dargestellten Grenzschicht.^{[63],[71]}
- Abbildung 12: Phasendiagramm von Zweiblockcopolymeren im WSL nach der Theorie von LEIBLER.^[68]
- Abbildung 13: Darstellung der Gyroid-Struktur, die nach den Theorien von HELFAND, LEIBLER und SEMENOV nicht erklärt oder vorhergesagt werden konnte.^[69]
- Abbildung 14: Mean-Field-Phasendiagramm mit SCFT-Näherung für konformativ, symmetrische Diblockcopolymere nach MATSEN. Dargestellt sind die klassischen Phasen (L: Lamellen, H: hexagonal dichtest gepackte Zylinder, Q_{1m3m} : Kugeln in einem kubisch raumzentrierten Gitter) und komplexere Strukturen (Q_{1a3d} : Doppelgyroid-Struktur, CPS: dicht gepackte Kugelmorphologie, metastabil). Unterhalb eines Werts von 10 für χN liegt der ungeordnete Bereich vor (DIS).^[70]
- Abbildung 15: Schema unterschiedlicher, bekannter SBM-Morphologien mit dem dazugehörigen Phasendiagramm der drei Polymere.^{[86],[87]}

- Abbildung 16: Oben: Beispiele für komplexere Morphologien von Poly(styrol-*b*-(ethylen-co-butylen)-*b*-methylmethacrylat)en (SEBM). Links (oben) ist eine Hellfeld-TEM-Aufnahme einer zylindrischen Helix-Struktur des mit RuO₄ kontrastierten Blockcopolymers und rechts (oben) zeigt die sogenannte Knitting-Pattern-Morphologie.^{[81],[82],[85]} Unten ist schematisch die helikale Struktur dargestellt. Dabei wird die Helix um den Polystyrolblock durch den Poly(ethylen-co-butylen)-Block gebildet, während sich die Gesamtstruktur in einer Polymethylmethacrylat-Matrix befindet.^[83]
- Abbildung 17: Möglichkeiten zur Inkorporation von Metalleinheiten M in polymere Strukturen: (a) Einbau in die Hauptkette, (b) lateral am Polymerrückgrat verankert und (c) hypervernetzt bzw. dendritisch gebunden.
- Abbildung 18: Struktur des Bis(cyclopentadienyl)eisens „Ferrocen“ 1.
- Abbildung 19: Reversible Redoxreaktion des Ferrocens und des Ferrocenium-Ions.
- Abbildung 20: Beispiele ferrocenhaltiger Polymere: Polyvinylferrocen 2, ein Polyferrocenylsiloxan 3 und Poly(ferrocenyldialkylsilane) 4.
- Abbildung 21: Historische Übersicht wichtiger Meilensteine zur Entwicklung und Charakterisierung metallhaltiger Polymere.^[89]
- Abbildung 22: Vinylferrocen wird mit einem geeigneten Initiator I^{*} radikalisch polymerisiert. Das radikalische Kettenende kann mit dem redoxaktiven Eisenzentrum des Ferrocens unter Ausbildung von Ladungen einen internen Elektronentransfer vollziehen. Dies führt zum Abbruch der radikalischen Wachstumsreaktion und verringert die Ausbeuten an Polyvinylferrocen.^{[113]-[115]}
- Abbildung 23: Dargestellt sind einige Beispiele für Monomere, die zur Darstellung von Polymeren mit lateral gebundenen Ferroceneinheiten genutzt werden konnten. Das Methacrylat-Derivat 5 ist das einzige hier aufgezeigte Monomer, welches in einer anionischen lebenden Polymerisation zur Synthese von Blockcopolymeren verwendet werden konnte.^[102]
- Abbildung 24: Polyferrocenylen
- Abbildung 25: Das von PLENIO et al. über SONOGASHIRA-Reaktion dargestellte konjugierte Polyferrocenylen.^[140]
- Abbildung 26: Das von MANNERS hergestellte [1]Silaferrocenophan, das über ROP zu Polyferrocenylsilan umgesetzt werden kann. Die Reste am Silizium können Alkylketten oder Aromaten darstellen. Für die ringöffnende anionische Polymerisation wird ein metallorganischer Initiator wie *n*-Butyllithium und ein polares Lösungsmittel verwendet.^[89]
- Abbildung 27: Beispiel für eine nachträgliche Vernetzung eines linearen Blockcopolymers bestehend aus Polyisopren und Poly(ferrocenyldimethylsilan) zur Stabilisierung der erhaltenen Struktur. Die Quervernetzung findet mittels eines bifunktionellen Siloxans statt.^{[174],[175]}
- Abbildung 28: Allgemeines Reaktionsschema einer anionischen Polymerisation vinylicher Monomere unter Verwendung eines metallorganischen Initiators (R=Alkyl, R'=Aryl, Alkenyl u.v.a.).
- Abbildung 29: Reaktionsschema zur Bildung des bifunktionellen Initiators für eine anionische Polymerisation ausgehend von Natrium und Naphthalin. Im zweiten Schritt erfolgt ein Enelektronentransfer auf ein vinyliches Monomer, so dass es zur Bildung eines Radikalanions kommt. Radikalanionen dimerisieren sofort und starten mit vinylichen Monomeren die Polymerisation in zwei Richtungen der Kette. X bezeichnet eine funktionelle Gruppe, die in der Lage ist, eine negative Ladung in α -Position zu stabilisieren.

- Abbildung 30: Dargestellt sind die vier Teilschritte zur kinetischen Beschreibung der anionischen Polymerisation. I^* bezeichnet hierbei den aktiven Initiator, M das Monomer, P^* und P' die aktive bzw. terminierte Polymerkette, X ein Abbruchreagenz bzw. einen Kettenüberträger, Y das Abbruchprodukt und Y^* ein aus der Kettenübertragung entstandenes, neues aktives Reagenz, welches z.B. wieder als Initiator für eine neue Polymerkette zu Verfügung steht. Bei k_i , k_{pr} , k_t und k_{tr} handelt es sich um die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Teilreaktionen.
- Abbildung 31: Zeit-Umsatz-Kurve für die lebende anionische Polymerisation von Styrol in THF.^[252]
- Abbildung 32: POISSON-Verteilung und die wahrscheinlichste Verteilung (SCHULZ-FLORY-Verteilung), dargestellt für die kinetische Kettenlänge $\nu = 50$.^[253]
- Abbildung 33: FUOSS-WINSTEIN-Darstellung der möglichen Anionenpaare in einem polaren Lösungsmittel.
- Abbildung 34: Einige Monomere, die für die anionische Polymerisation geeignet sind.^[219]
- Abbildung 35: Bedingungen zur Polymerisation von Styrol.
- Abbildung 36: Eine Problematik, die es bei der Polymerisation von MMA zu überwinden gilt, ist die Reaktion des Initiators (hier *n*-Butyllithium) oder des aktiven Kettenendes mit der Carbonylgruppe des Monomers (A). Des Weiteren ist das aktive Kettenende in der Lage, mit sich selbst unter Bildung eines stabilen Sechsrings zu reagieren, wodurch die Polymerisation ebenfalls zum Erliegen kommt.^[219]
- Abbildung 37: Bildung des sterisch anspruchsvollen Diphenylhexyllithium-Initiators ausgehend von *n*-Butyllithium und 1,1'-Diphenylethen.^[280]
- Abbildung 38: Polymerisation zyklischer Siloxane durch anionische ringöffnende Polymerisation.^[8]
- Abbildung 39: Polymerisation des zyklischen Dimethylsilacyclobutans durch anionische ringöffnende Polymerisation mit *n*-Butyllithium als Initiator. Zu den lebenden Polycarbosilan-Ketten wird Styrol zugegeben und nach Abbruch der Polymerisation wird das Poly(dimethylsilacyclobutan-*b*-styrol) erhalten.^[286] Das so erhaltene Blockcopolymer konnte erfolgreich zur Darstellung siliciumcarbidhaltiger Keramiken verwendet werden.
- Abbildung 40: Aufbau eines Triblockcopolymers aus PS, PFS und PMMA. Die Reihenfolge der Monomere wird durch deren Reaktivität festgelegt. Zunächst wird Styrol mit *sec*-BuLi in Cyclohexan bei Raumtemperatur initiiert. Im Anschluss erfolgt die Zugabe des FS-Monomers in THF. Die lebenden Ketten des Diblockcopolymers müssen zum einen in ihrer Reaktivität gesteigert werden (DMSB-Zugabe) und zum anderen sterisch abgeschirmt werden (DPE-Zugabe). Erst im Anschluss kann unter standardisierten Polymerisationsbedingungen das MMA hinzugefügt werden. Die lebende Polymerisation wird mit Methanol abgebrochen und man erhält das PS-*b*-PFS-*b*-PMMA.
- Abbildung 41: Aufbau eines PS-*b*-PDMS-Diblockcopolymers über eine Kopplungsstrategie: Zu den lebenden Polystyryl-Anionen wird Chlor-Vinylsilan zugegeben (A). Das erhaltene Polymer mit einer reaktiven vinylischen Gruppe wird in einer Folgereaktion mit einem Si-H-terminierten PDMS umgesetzt. Auf diese Weise erhält man das entsprechende Diblockcopolymer (B).^[312]
- Abbildung 42: Synthese eines PS-*b*-PEO-Blockcopolymers über eine Stickstoffligand-Metallkomplexierung. In einem ersten Schritt wird das aus der anionischen Polymerisation erhaltene Terpyridin-endfunktionalisierte PS mit Ruthenium(III)chlorid umgesetzt. Im zweiten Schritt wird ein PEO-Terpyridin-Makroligand hinzugegeben.
- Abbildung 43: Synthese von PMMA-*b*-PEO mittels sogenannter Click-Chemie. Ein Alkin-terminiertes PEO und ein Azid-terminiertes PMMA werden über die HUISGEN-Cycloaddition mit Kupfer(I)iodid unter basischen Bedingungen zusammengebracht.^[219]

2. Einleitung

Die Nanowissenschaften und Nanotechnologien bieten das Potential, die Herstellung von Materialien und daraus resultierenden Produkten tiefgreifend zu revolutionieren. Eine Besonderheit dieses wissenschaftlichen Zweigs ist, dass zu dessen adäquater Beforschung ein fachübergreifendes Zusammenspiel aller Natur- und Ingenieurwissenschaften essenziell ist. Die Erforschung und Entwicklung von Materialien mit einer inneren oder oberflächlichen Strukturierung auf der Nanometerskala hat in den letzten zwei Jahrzehnten weltweit explosionsartig zugenommen.^[1] Dabei geht es nicht nur um die Verbesserung bestehender Technologien und Produkte, sondern vor allem um die Entwicklung gänzlich neuer Materialien und darauf basierender Anwendungsfelder. Man spricht deswegen auch von „Materialien der nächsten Generation“.^{[2],[3]}

In vielen Bereichen des Alltags stoßen wir an die „Grenzen im Kleinen“: Alles soll schneller, besser und kleiner werden. Dieser Trend zur Miniaturisierung lässt sich sehr gut in der Computer- und Mobilfunkindustrie nachverfolgen. Man möchte im Zuge der Globalisierung mobil sein und alles Wichtige stets bei sich tragen. Dafür werden Geräte benötigt, die allen Anforderungen des modernen Menschen entsprechen. Wichtige globale wie auch persönliche Informationen – und somit eine Unmenge an Daten – sollen jederzeit auf einer transportablen Speichereinheit wie z.B. dem Notebook oder dem Handy festgehalten werden und zugänglich sein. Diese Wünsche haben zur Konsequenz, dass sowohl die elektronischen Geräte zur Bearbeitung der Daten als auch die Speichereinheiten eine immense Integrationsdichte aufweisen müssen.

GORDON EARLE MOORE – Mitbegründer der Firma Intel – stellte 1965 anhand der ihm damals vorliegenden Daten das nach ihm benannte MOORESche Gesetz auf.^[335] Dieses besagt, dass sich die Anzahl an Transistoren handelsüblicher Prozessoren etwa alle 18 Monate verdoppelt. Dieses Gesetz, dessen Gültigkeit MOORE zunächst für zehn Jahre prognostizierte, gilt noch bis heute. Man spricht aufgrund dieses immensen technologischen Fortschritts auch von einer „digitalen Revolution“. Die zugrundeliegenden Einzelstrukturen der dabei verwendeten elektronischen Bauteile weisen heute bereits Größenordnungen von weniger als 100 Nanometer auf. Nur so ist die immense Integrationsdichte bei gleichbleibender oder sogar abnehmender Gesamtgröße des elektronischen Geräts noch zu gewährleisten. Die Möglichkeiten zur Realisierung solcher miniaturisierter Datenträger wie auch insbesondere noch leistungsfähigerer elektronischer Geräte werden ständig vor neue Hürden gestellt. Die zwangsläufige weitere Miniaturisierung der Bauteile erfordert jetzt aber ein gänzlich neues Umdenken in deren Herstellung und Strukturierung.

Es gibt prinzipiell zwei Arten der Generierung nanostrukturierter Materialien, wie sie in diesem technologischen Sektor verwendet werden: Die erste Herstellungsart geht von größeren, unstrukturierten Schichten auf einem Trägersubstrat aus. Die für die jeweilige technologische Anwendung benötigten feinen Strukturen werden nachträglich eingebracht (TOP-Down-Methode): Die Größe dieser Strukturen, ihre Anordnung und Gestalt werden z.B. per Drucktechniken oder anschließende Gravur mit Hilfe einer Elektronenkanone oder einer intensiven Laserquelle eingebrannt.^[5] Auf diese Weise lassen sich mehrere Komponenten wie z.B. Transistoren oder Filter, die für eine spätere Anwendung des Bauteils wichtig sind, direkt in einem Bauteil integrieren. Der entscheidende Nachteil dieser Methode ist, dass die zukünftig wie auch jetzt schon technologisch benötigten Strukturen eine Größenordnung von zehn Nanometern oder weniger aufweisen müssen

und man durch die TOP-Down-Methode solch kleine Strukturen nur schwer, sehr aufwändig oder auch gar nicht mehr realisieren kann.

Neben diesem TOP-Down-Prinzip gibt es alternative Ansätze, anhand noch kleinerer Strukturen, die die Welt weniger Atome mit sich bringt, eine gewünschte Strukturierung auf Bauteilen zu generieren (BOTTOM-UP-Prinzip). Da wenige Atomlagen unter bestimmten Voraussetzungen selbst dafür sorgen, dass geordnete Strukturen entstehen, ist eine spätere Gravur oder Anwendung von Drucktechniken bei diesem Prinzip überflüssig. Strukturen, die auf diesem Weg hergestellt werden können und sich durch eine spontane Anordnung, durch „Selbstorganisation“ oder gezielte Platzierung der organischen oder anorganischen Basisbausteine ausbilden, weisen häufig Domänengrößen von weniger als zehn Nanometern auf. Es gilt daher zukünftig, geeignete Materialien, die für technologische Anwendungen verwendbar sind, zu entwickeln und ihnen „von klein auf“ das Bestreben zur Strukturbildung durch Selbstorganisation aufzuprägen.

Die zukünftigen Aufgaben und immensen Anforderungen an Materialien, die in dieser Weise über das BOTTOM-UP-Prinzip hergestellt werden sollen, könnten z.B. durch die besonderen Eigenschaften von sogenannten Blockcopolymeren realisiert werden.^{[6],[7]} Die Makromoleküle dieser Klasse von Polymeren bestehen aus mindestens zwei verschiedenen, meist nicht miteinander mischbaren Polymerteilketten (Blöcken), die durch eine chemische Bindung miteinander verknüpft sind. Anders als bei sogenannten Copolymeren, die aus einer statistischen oder alternierenden Anordnung der Monomerbausteine aufgebaut sind, neigen diese Blockcopolymere zur spontanen Ausbildung einer breiten Vielfalt von Nano- und Mikrostrukturen, und dies sowohl im reinen Polymer als auch in ihren Lösungen. Durch die segmentierte Anordnung der Blockketten resultiert außerdem ein weitgehender Erhalt der typischen Eigenschaften der einzelnen die Segmente bildenden Polymertypen. Alleine die so resultierenden, kombinierten mechanischen Eigenschaften sind von größtem Interesse und werden heute bereits industriell z.B. in Form thermoplastischer Elastomere und hochschlagzäher Kunststoffe genutzt. Blockcopolymere bieten jedoch weit darüber hinaus auch die Möglichkeit, als funktionale Polymere im Bereich z.B. der Energieerzeugung, der Datenspeicherung und der Medikamentenverabreichung verwendet zu werden, weiterhin als Werkzeuge, um andere Nanomaterialien zu generieren, oder um strukturelle Komponenten für Hybridmaterialien und Nanocomposite darzustellen. Heute beispielsweise können Blockcopolymere schon für die Herstellung photonischer Kristalle gegenüber anorganischen Materialien als konkurrenzfähige Substanzen genutzt werden.^[6] Zukünftige industrielle Entwicklungen werden daher höchstwahrscheinlich in massiv verstärktem Maße darauf abzielen, spezielle Polymere oder Komposite zu erfinden, bei denen die Materialeigenschaften sehr stark von der jeweiligen hierarchischen Ordnung innerhalb des Polymermaterials abhängen.

Für Anwendungen im Bereich der Optoelektronik, der Kombination von Optik und Halbleiterelektronik, werden heute noch ganz überwiegend Metalle verwendet. Somit gibt es viele Bestrebungen, die Segmentierung von Blockcopolymeren auf der Größenskala weniger Nanometer auszunutzen, um Metalle geordnet in diese Struktur einzubringen. Diese Aufgabe wird beispielsweise durch Metallopolymere zunehmend gelöst werden können. Ein interessantes junges Feld für Wissenschaft und Industrie sind dementsprechend Blockcopolymere, die nicht nur aus rein organischen Blöcken, sondern aus einer Kombination organischer und metallorganischer Polymersegmente aufgebaut sind: Viele interessante Eigenschaften und nutzbringende Anwendungen von Festkörpern und biologischen Materialien resultieren aus der Anwesenheit von

Metallen.^{[8],[10]} Im Bereich der Elektronik, der Datenspeicherung, bei der Verwendung als Supraleiter, in magnetischen Systemen sowie bei den meisten Katalysatorsystemen (inklusive der Metalloenzyme) spielen Metalle die zentrale Rolle. Metallopolymere können weiterhin als sogenannte elektrochrome Materialien eingesetzt werden, bei denen sich die optischen Eigenschaften durch ein äußeres elektrisches Feld verändern.^[10] Die mannigfaltigen Eigenschaften und Anwendungen der Metalle einerseits und die besonderen, auf ihrer Natur als makromolekulare Verbindungen beruhenden Eigenschaften polymerer Systeme andererseits stellen in ihrer Kombination völlig neuartige Stoffe dar, die für den Menschen voraussichtlich schon in naher Zukunft nutzbringend verwendet werden können.

Die Anforderungen an neue Materialien werden aufgrund der nicht zu verhindernden Verknappung der Rohstoffe nochmals zusätzlich steigen. Neuentwicklungen müssen somit äußerst effizient und sicher zugänglich sein und auch ebenso wirken. Die Selbstanordnung metallhaltiger Blockcopolymere bietet prinzipiell einen eleganten Zugang zu auf diese Weise nanostrukturierten Materialien mit einem – wie oben angedeutet – überaus breiten Anwendungspotential in der Nanotechnologie. Das Verständnis und die Möglichkeiten zur Generierung solcher Systeme stehen bisher allerdings noch am Anfang ihrer Entwicklung. Erste, äußerst effiziente Anwendungen bekräftigen aber massiv sämtliches Bestreben der aktuellen Forschung.

Die Aufgaben dieses interdisziplinären Wissenschaftszweigs beschränken sich jedoch keinesfalls auf die Generierung neuer elektronischer Geräte, sondern gleichfalls auf z.B. die Entwicklung und Verabreichung neuer Medikamente: Es ist nicht nur notwendig, neue Wirkstoffe zu entdecken, sondern auch das Wissen der Nanowissenschaften anzuwenden, um bestehende Medikamente effizienter im menschlichen Körper einzusetzen.^[4] Blockcopolymere, die spezielle Strukturen auf der Nanometerskala aufweisen, sind hierbei äußerst wirkungsvoll, indem sie zum einen das Medikament sehr gezielt an den Krankheitsherd tragen und somit besser dosiert werden können. Zum anderen weisen sie eine längere Beständigkeit aufgrund der besonderen Strukturierung auf. Dieses Prinzip findet z.B. Anwendung in der Krebstherapie und bei der medizinischen Diagnostik, wodurch die Effizienz und Präzision um Größenordnungen gesteigert werden konnten bzw. eine Verabreichung und Anwendung überhaupt erst ermöglicht wurde.^[4] Die Nanotechnologie hat des Weiteren einen wichtigen Zweig auch in der Synthese und dem Design von robusteren Katalysatoren entwickelt. Schließlich ist davon auszugehen, dass sich noch völlig neue, bisher nicht bedachte Perspektiven eröffnen werden, sind erst einmal die fundierten Grundlagen zum Verständnis, zur Wirkweise und zur Nutzung derartiger Systeme geschaffen.

3. Blockcopolymere in den Nanowissenschaften

Blockcopolymere haben in den letzten 40 Jahren eine große Bedeutung in vielen technischen Anwendungsbereichen erlangt.^[7] Dies liegt nicht zuletzt daran, dass es kaum eine einfachere Methode gibt, auf der Nanometerskala hochgeordnete Strukturen darzustellen, als wenn man ein Blockcopolymer sich quasi selbst überlässt, sei es in der Schmelze oder in Lösung. Das faszinierende Phänomen der Selbstorganisation hat die Forschung um eine ganze Fülle an Anwendungen sowohl im technischen Bereich als auch im alltäglichen Leben bereichert. Aufgrund der Unverträglichkeit der meisten Polymere kommt es bei solchen Systemen – lediglich aufgebaut aus Monomeren A in dem einen und Monomeren B in dem anderen Segment – zu einer Entmischung der Blöcke. In einem physikalischen Gemisch zweier verschiedener Polymerer, den sogenannten Blends, würden sich durch eine solche Entmischung größere voneinander separierte Domänen mit nur schwach aneinander haftenden Domänengrenzen ausbilden und dadurch eine auf recht großen Längenskalen vollständige Entmischung stattfinden. Blockcopolymere tendieren aus denselben Gründen ebenfalls zu einer Entmischung ihrer Segmente. Ihre auseinanderstrebenden Blöcke sind jedoch über kovalente Bindungen so miteinander verbunden, dass sie sich räumlich nur sehr begrenzt voneinander trennen können: Das eine Segment hängt an dem anderen Segment fest, so dass die Entmischung nur auf Längenskalen der Molekülgrößen erfolgen kann. Anders ausgedrückt heißt das, dass in Folge der Unverträglichkeit die unterschiedlichen Blöcke zur Entmischung in sehr kleine Domänen mit sehr guter Anbindung aneinander tendieren, deren Größe durch ihre chemische Verbundenheit eng limitiert ist. Dieses Phänomen ist unter dem Begriff der Mikrophasenseparation bekannt. Im Bulk, also dem reinen Blockcopolymer, separiert sich die eine Komponente von der anderen, um je nach Einheitlichkeit und Volumenanteil der Blöcke mehr oder minder regelmäßig angeordnete Nanodomänen auszubilden.^[11]

Die Theorie der Mikrophasenseparation am Beispiel von Zweiblockcopolymeren wird später in Kapitel 4 detaillierter beschrieben. In Abbildung 1 soll jedoch für eine erste Veranschaulichung die komplexe strukturelle Vielfalt von ABC-Triblockcopolymeren auf der Nanometerskala illustriert werden. Anhand dieses Schemas, das für wenige Systeme von Blockcopolymeren auch bereits praktisch bestätigt werden konnte, wird das daraus resultierende Anwendungspotential solcher Materialien sehr deutlich. Man kann weiterhin erkennen, dass die Mikrophasenseparation je nach Blocklängenverhältnis für dieses vielleicht auf den ersten Blick einfach erscheinende System einheitlicher ABC-Triblockcopolymerer eine Vielzahl komplexer Strukturen liefert, obwohl gerade einmal drei verschiedene Polymersegmente das Blockcopolymer aufbauen. Diese faszinierend vielfältige Selbstorganisation der Polymersegmente ist ganz entscheidend von der Art und der Wechselwirkung der zugrundeliegenden Monomere und des Volumens der gebildeten Polymersegmente abhängig.^{[12]-[14]} Für funktionale Polymere im Bereich z.B. der Optoelektronik ist Abb. 1 heute jedoch erst ein Ausblick in die Zukunft, denn selbst für die Strukturen der viel einfacheren funktionalen Diblockcopolymere sind bisher erst wenige Phasendiagramme aufgestellt worden: Die Forschung in diesem jungen wissenschaftlichen Zweig weist sowohl bei der Synthese als auch bei der Charakterisierung dieser Polymerer noch sehr viele Hürden auf, die es in zukünftigen Arbeiten zu lösen gilt.

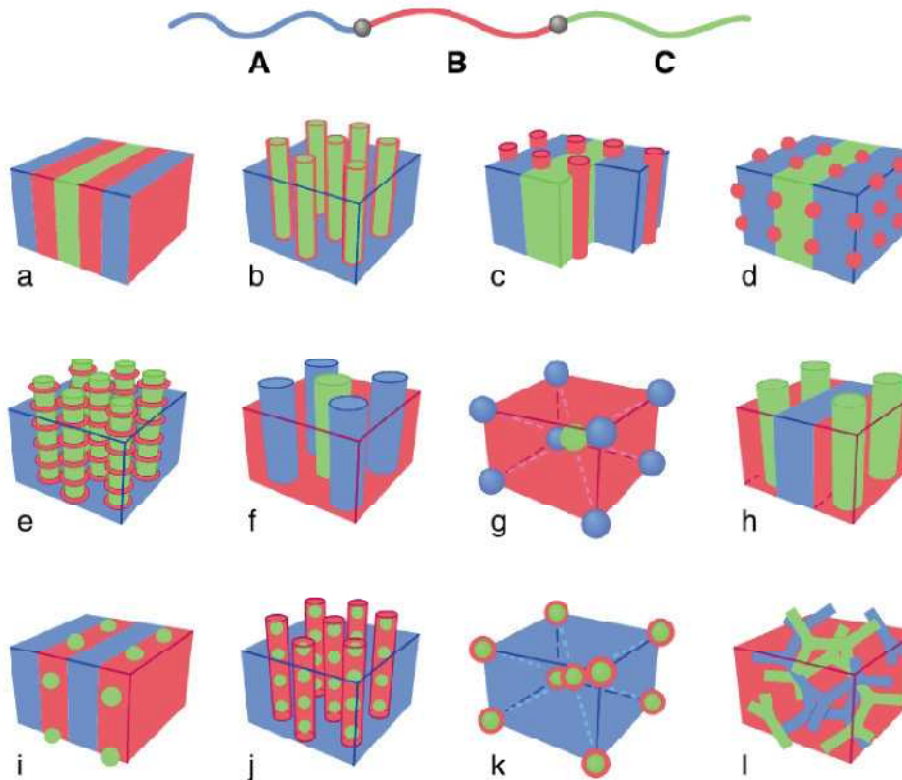


Abb.1: Darstellungen verschiedener Morphologien hochgradig einheitlicher linearer ABC-Triblockcopolymerer in Abhängigkeit von der Länge der Polymersegmente. Die Mikrodomänen werden farbig entsprechend des oben gezeigten, linearen Polymers dargestellt.^{[12]-[14]}

Konventionelle und künftig auch immer mehr hochtechnologische Anwendungen solcher Blockcopolymerer basieren maßgeblich auf deren Bestreben, sich selbst in geordnete Nanostrukturen auf der Größenordnung der Knäuelvolumina der Kettensegmente zu ordnen, sei es im Bulk oder in Lösung. Dadurch, dass man das Molekulargewicht, die chemische Struktur und die Zusammensetzung der Blockcopolymerer prinzipiell über einen sehr weiten Bereich variieren kann, kann auch die Anordnung dieser Nanostrukturen grundsätzlich fast beliebig eingestellt werden.

Die derzeitigen, alternativ verwendeten TOP-DOWN-Technologien z.B. bei der UV-Lithographie oder der Nanoprägelithographie zur Strukturierung eines Materials auf Nanometerskala kämpfen immer noch mit großen, scheinbar unlösbaren Problemen – wie z.B. der Generierung dreidimensionaler Strukturen oder der Limitierung der Strukturbreite durch die derzeit verwendeten Strahlungsquellen – so dass es ungewiss ist, ob diese Plattformen die nächste Generation an elektronischen Bauteilen überhaupt liefern können.^{[34],[45]-[49]} Aufgrund der Schwierigkeiten, die bei diesen Verfahren auftreten, und den prinzipiellen Grenzen, denen sie unweigerlich zustreben, rücken die neuen Materialien zur Strukturierung von festen Oberflächen immer stärker in den Vordergrund, die die Fähigkeit zur Selbstanordnung besitzen. Die spontane Anordnung von

Komponenten in wohldefinierte, stabile Aggregate kann die bisher bestehenden Techniken um mindestens eine Größenordnung weiter verkleinern. Auf molekularer Ebene werden dort nämlich präzise, dreidimensionale Strukturen ausgebildet, die in der Größenordnung weniger Nanometer liegen. Diese Materialien und deren Selbstanordnung können des Weiteren durch Einflüsse von außen (Anlegen von Feldern) unterschiedlich ausgerichtet und nachträglich umorientiert werden. Eine solche Option konnte z.B. an dünnen Filmen und Monolagen von Blockcopolymeren eindrucksvoll belegt werden^[33]: Diverse selbstangeordnete Monolagen (SAM) verschiedenster Blockcopolymerer konnten auf Oberflächen eines Substrats, meist Metalle oder Halbleitermaterialien, hergestellt und hochgeordnete, regelmäßige Gitter und parallele oder gewundene Lamellen realisiert werden.^[33]

Abbildung 2 verdeutlicht das entsprechend dieser vielfältigen Möglichkeiten immense Aufkommen an Publikationen innerhalb der letzten Jahre, die das Thema „Blockcopolymere“ behandeln.^{[6],[15]} Während bis zum Jahr 2000 etwas weniger als 4000 Publikationen über Blockcopolymere erschienen, so waren es im Jahr 2005 bereits 6000 Publikationen. Führt man heute eine Recherche zu diesem Konzept durch, findet man über 118.000 Publikationen.^[15]

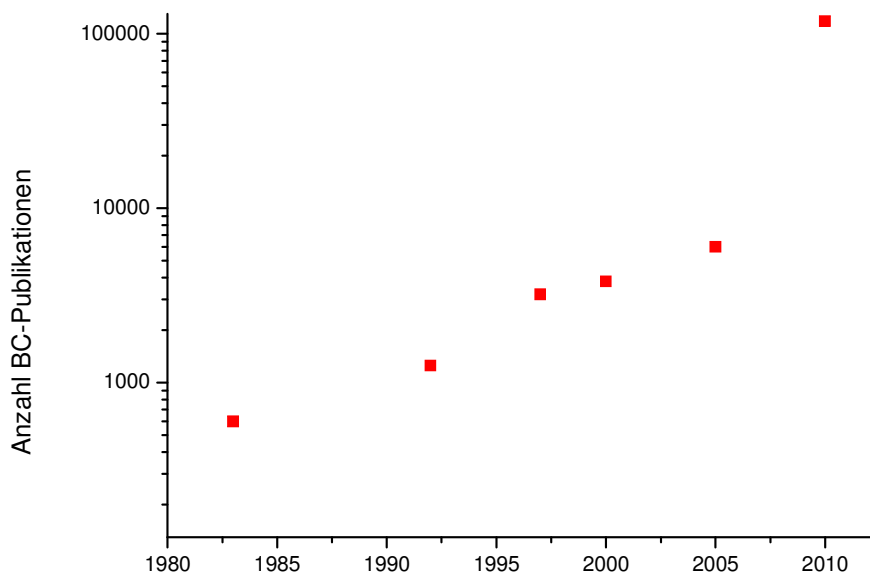


Abb. 2: Anzahl der Veröffentlichungen zum Konzept „Blockcopolymere“ bis zum Jahr 2010 (logarithmische Auftragung der y-Achse).^{[6],[15]}

Im Folgenden soll etwas konkreter auf ausgewählte Bereiche eingegangen werden, wo Blockcopolymere heute schon eine zentrale Rolle übernehmen. Es ist dabei zu betonen, dass es heute schon eine erhebliche Anzahl an Blockcopolymeren gibt, die wegen ihrer interessanten mechanischen Eigenschaften eine große industrielle Relevanz aufweisen und sogar im Tonnenmaßstab hergestellt werden. Auf diese Blockcopolymere, die vorwiegend über stufenweise verlaufender Kondensationsreaktionen erhältlich sind, wird knapp im folgenden Kapitel eingegangen. Für die Herstellung spezieller, hochdefinierter und einheitlicher Blockcopolymerer, wie sie in den Nanowissenschaften zwingend sind, werden im Gegensatz dazu vor allem sogenannte lebende Kettenwachstums-Polymerisationsmethoden – wie die anionische oder kationische Polymerisation – und in steigendem Maße auch kontrolliert radikalische Methoden eingesetzt. Auf die Möglichkeiten und potentiellen Anwendungen, die Beschreibung der Mikrophasenseparation und die Synthese derartiger Spezialpolymerer wird in den darauffolgenden Kapiteln näher eingegangen.

3.1. Thermoplastische Elastomere

Eine Kunststoffklasse, die in den letzten beiden Jahrzehnten vor allem aufgrund ihrer einzigartigen Kombination aus mechanischen Eigenschaften und Verarbeitungsfähigkeit stetig an Bedeutung gewonnen hat, ist die der thermoplastischen Elastomere (TPE): Diese Polymere verbinden die Eigenschaften von Gummi mit der vorteilhaften Verarbeitbarkeit von Thermoplasten.^[325] Die Eigenschaften der TPE sind so vielfältig, dass sie in immensem Umfang als Textilmaterialien und Dichtungen, aber auch als Weinkorken, Gelee-Kerzen, Außenmäntel für optische Faserkabel, Adhesivklebemittel, Modifizierungsmittel für Asphalt oder in der künstlichen Organtechnologie bereits verwendet werden.^[6] Der große Vorteil dieser Materialien ist neben der Möglichkeit zur relativ einfachen Verarbeitung bei höheren Temperaturen die Möglichkeit, diese im Gegensatz zu Gummi stofflich zu recyceln. In medizinischen Anwendungen, z.B. als medizinische Schläuche oder für Infusionsbehälter, werden solche Materialien wegen ihrer hohen Beständigkeit und besonderen mechanischen Eigenschaften als Ersatz für Polyvinylchlorid mit den darin enthaltenen Zusatzstoffen eingesetzt.^[53-55]

TPE sind von Natur aus phasenseparierte Blockcopolymere, die „harte“ und „weiche“ Phasen bilden. Für gewöhnlich bilden in TPE die Weichsegmente die Matrix, während die Hartsegmente wie multifunktionale Knotenpunkte als Vernetzer fungieren.^[326] Anders als die durch chemische Bindungen irreversibel vernetzten Elastomere (Gummis) sind TPE allerdings nur physikalisch vernetzt. Anders ausgedrückt handelt es sich bei TPE um mindestens zweiphasige Systeme aus einer weichen, elastomeren und einer harten, thermoplastischen Phase. Die Weichphase ist für die Verformbarkeit des Materials und den Aufbau einer entropiegetriebenen Rückstellkraft verantwortlich. Die disperse teilkristalline oder glasig erstarrte Hartphase ist an die weiche Matrix chemisch angebunden, so dass ihre Domänen als physikalische Vernetzungspunkte wirken und daher gewährleisten, dass die elastischen Rückstellkräfte in der Weichphase dauerhaft wirksam bleiben. Derartige TPE sind im Gegensatz zu den chemisch vernetzten Vulkanisaten nicht nur schmelzbar, sondern oft auch in gängigen Lösungsmitteln löslich, die auch als Lösungsmittel für die Homopolymere dienen. Chemisch vernetzte Materialien können hingegen lediglich quellen. Nach Entfernen des Lösungsmittels liegt das TPE-Material aufgrund der physikalischen Netzpunkte wieder als Elastomer vor.

Es sind zahlreiche TPE mit einer Multiblockarchitektur auf der Basis von Polykondensations- oder Polyadditionspolymeren auf dem Markt. Typische Vertreter dieser Klasse sind neben den thermoplastischen Polyurethanen (TPU) die thermoplastischen Polyesterelastomere (TPEE) und die Polyether(ester)-*b*-amide (TPA).^[327-330] Des Weiteren stellen elastifiziertes Polyvinylchlorid (PVC), modifizierte Polyamide, ionomere TPE, deren physikalische Vernetzungen durch Wahl der Gegenionen eingestellt werden können, und Polymere mit besonderen Strukturen (wie z.B. Kamm- und Pfropfcopolymere) sowohl in der Forschung als auch in der Industrie wichtige Klassen der TPE dar.

Thermoplastische Polyurethane (TPU) waren die ersten thermoplastisch verarbeitbaren Elastomere. Bis heute spielen sie eine zentrale Rolle in der stetig wachsenden Klasse der TPE. Üblicherweise wird zu deren Herstellung das Hartsegment durch die Addition des Kettenverlängerers (wie z.B. Butandiol) an das Diisocyanat (wie z.B. Diphenylmethandiisocyanat, MDI) gebildet. Die weiche

Phase besteht aus einer langen, flexiblen und beidseitig hydroxy-terminierten Polyether- oder Polyester-Kette, die die Hartsegmente miteinander verbindet. Bei Raumtemperatur sind die weichen mit den harten Blöcken nicht mischbar und es kommt zu einer Mikrophasenseparation. Oft ist bei diesen Systemen die Kristallinität der Hartsegmente eine zusätzlich treibende Kraft der Phasenseparation. Wird das Polymer bis über die Schmelztemperatur des Hartsegments erhitzt, so bildet sich eine viskose Schmelze, die mit gängigen Techniken zur Verarbeitung von Thermoplasten geformt werden kann wie z.B. im Spritzguss, der Extrusion oder beim Blasformen. Anschließendes Abkühlen der Schmelze hat eine erneute Trennung der harten und weichen Segmente und das Erstarren der Hartphase zur Folge, wodurch es zur Rückgewinnung der elastomeren Eigenschaften kommt.

Im Weiteren soll ein besonderes Augenmerk auf die anionisch synthetisierten Blockcopolymere gelegt werden, da durch diese Methode das Molekulargewicht der einzelnen Blöcke sehr präzise kontrolliert werden und man über diese Synthesetechnik daher konstitutionell besonders einheitliche und leicht reproduzierbare Strukturen aufbauen kann. Vor allem ABA-Triblockcopolymere aus Poly(dienen) und Polystyrol (PS) wurden deshalb zunächst als Modellpolymere zur wissenschaftlichen Aufklärung thermoplastischer Elastomere verwendet.^[331] Heute sind genau diese über anionische Polymerisation hergestellten Polymere eine weitere marktbeherrschende TPE-Klasse: Die der styrolbasierten Dreiblockcopolymeren SBS (Poly(styrol-*b*-butadien-*b*-styrol)), SIS (Poly(styrol-*b*-isopren-*b*-styrol)) und vor allem SEBS (Poly(styrol-*b*-ethylen-co-butyl-*b*-styrol)).^[332] Seit 1965 stellt SHELL das ABA-Blockcopolymer Kraton[®] her, das aus Poly(butadien) (PBd) als mittlerem Weich-Block und harten, glasartig erstarrenden Polystyrol-Außenblöcken besteht.^[6] Der typische Anteil an PS, das hier als physikalischer Vernetzer der PBd-Weichphase wirkt, liegt je nach Art der Anwendung zwischen 25 und 40 %. 1966 verglichen COOPER und TOBOLSKY die Materialeigenschaften von TPU mit denen dieser anionisch hergestellten SBS-Triblockcopolymeren.^[333] Sie schlossen aus ihren Untersuchungen, dass das Vorliegen von harten und weichen Blöcken auch in den Polyurethanen für das thermoplastisch-elastomere Verhalten verantwortlich ist und nicht – wie zunächst angenommen – die Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Polystyrol- und die Poly(dien)-Phase in den ABA-Triblockcopolymeren behalten weitestgehend die Eigenschaften der jeweiligen Homopolymere. Beispielsweise findet man für solche Polymere zwei Glasübergänge, während die entsprechenden statistischen Copolymere eine einzelne, dazwischenliegende Glasstufe aufweisen. Sobald beide Enden des Poly(dien)-Mittelblocks mit Polystyrol-Blöcken terminiert werden, fungieren diese Außenblöcke als die oben beschriebenen multifunktionalen physikalischen Verknüpfungen, um ein elastomeres Netzwerk – ähnlich wie in konventionellen vulkanisierten Gummis – aufzubauen (siehe Abb. 3). Bei Raumtemperatur ähneln diese Materialien folglich vulkanisierten Gummis, obwohl keine chemischen Verknüpfungen vorliegen. Die besondere Bedeutung des PS in diesem Material kann dabei folgendermaßen erklärt werden: Die harten PS-Domänen verhalten sich über ihre Netzpunktfunktion hinaus sehr ähnlich zu verstärkenden Füllstoffen, wie z.B. Graphit in konventionellen Vulkanisaten. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass die Domänen eine ähnliche Größenordnung aufweisen wie die Partikel gängiger Füllstoffe. Diese sind in der elastomeren Domäne feinstverteilt und dort fest gebunden. Aus der Betrachtung auf molekularer Ebene mit den feinstverteilten, glasartig erstarrten PS-Domänen und den verschlauten Ketten der Poly(dien)-Phase resultieren besondere mechanische Eigenschaften. So sind die Werte für die Bruchfestigkeit und die Dehnung anionisch synthetisierter

SBS im Vergleich zu konventionellem vulkanisierten Naturkautschuk, SBR oder Poly(butadienen) um ein Vielfaches höher.^{[331],[334]} Anionisch synthetisierte SBS werden in Verarbeitungsprozessen genauso wie PS behandelt, was wesentliche Vorteile in der Handhabbarkeit und keine weitere Umstellung bereits bestehender Prozesse mit sich bringt.

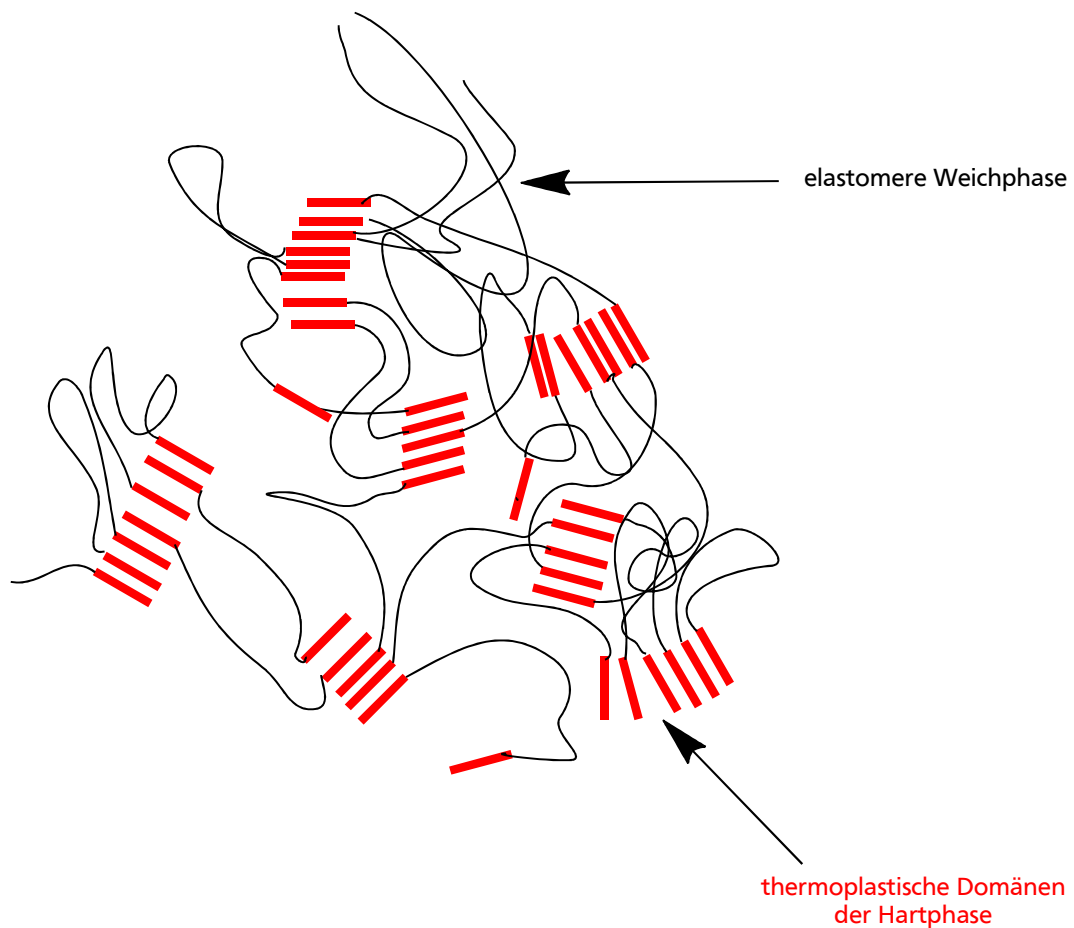


Abb.3: Phasenstruktur eines ABA-Dreiblockcopolymeren mit den Eigenschaften eines TPE: Die terminalen Hartphasen (rot) sind über die zentralen Blockketten (schwarz) der Weichphase miteinander verbunden.

3.2. Mizellen- und Vesikelbildung durch amphiphile Blockcopolymere

Neben den interessanten und vielseitig genutzten mechanischen Bulk-Eigenschaften von Blockcopolymeren gibt es ein immenses Anwendungspotential für Blockcopolymere in Lösung. Wenn die Selbstorganisation von Blockcopolymeren in einem Lösungsmittel für mindestens einen der Blöcke stattfindet, so spricht man von einem lyotropen – bzw. bei höheren Konzentrationen – von einem thermotropen Phasenverhalten.^{a[4]} Das Phasendiagramm für solche ternäre Systeme ist relativ komplex, hängt es doch nicht nur von den Eigenschaften des Moleküls, sondern auch z.B. von dem verwendeten Lösungsmittel, der Konzentration und der Temperatur ab.

Das Verhalten amphiphiler Blockcopolymer-Systeme, also Blockcopolymerer, deren Blöcke sich einerseits in polaren und andererseits in unpolaren Lösungsmitteln lösen, wurde in den letzten Jahren gerade in der medizinischen Forschung intensiv untersucht. Oft stellen Blockcopolymere dabei sogenannte Adjuvantien dar, die selbst keinen pharmakologischen Effekt besitzen, aber die Effizienz eines Wirkstoffs stark beeinflussen. Die Ausbildung einer in Lösung gebildeten Morphologie mit z.B. Hohlräumen bietet eine exzellente Methode zur reversiblen Moleküleinlagerung, sowohl im Inneren des Gebildes, als auch im Inneren der Polymer-Membran. Die Außendomäne und der Innenraum sind durch unterschiedliche physikalisch-chemische Umgebungen charakterisiert und können dazu dienen, Moleküle unterschiedlicher Polarität und Löslichkeit in Abhängigkeit des verwendeten Mediums einzulagern. Dies bietet vielfache Anwendungen solcher Blockcopolymere im Bereich der Medikamentenverabreichung, der Diagnostik, der Enzymeinlagerung oder dem Chip-Nanopatterning.^{[4],[6],[17],[45]} Die Einlagerung von Enzymen in eine Blockcopolymermizelle oder ein Blockcopolymervesikel und die Kontrolle über die Substratdurchlässigkeit durch die Polymermembran wird ebenfalls für verschiedene biokatalytische Anwendungen erforscht.^[18] Membran-Protein-Einlagerungen in einem polymeren Nanocontainer bieten somit eine elegante Möglichkeit, um Stofftransporte zu kontrollieren.

Durch die aus der medizinischen Forschung gewonnenen Erkenntnisse bei der Applikation von Wirkstoffen können im Weiteren zukünftige Anwendungen in Bereichen der Nanotechnologie generiert und besser verstanden werden.

Wenn Blockcopolymere in Lösungsmitteln gelöst werden, die den einen Block lösen, den anderen Block aber nicht oder nur sehr wenig, so bilden sich für gewöhnlich sphärische Mizellen von nahezu einheitlicher Größe aus.^{[44],[50]} Der unlösliche Block bildet dabei den Kern der Mizelle und der lösliche deren Außenhülle. In Abbildung 4 ist ein solcher, meist schaltbarer Vorgang der Mizellenbildung schematisch dargestellt. Ein Stoff, der einmal in dem hydrophoben Kern der Mizelle gelöst ist, ist weitgehend geschützt von der wässrigen Umgebung, was andernfalls z.B. zur Hydrolyse der Verbindung führen würde.

^{a,b} Der Begriff *lyotrop* stammt ursprünglich aus dem Bereich der Flüssigkristallpolymere und bezeichnet das Aufkommen flüssigkristalliner Eigenschaften in Lösung. Analog wird der Begriff *thermotrop* für die Schmelze flüssigkristalliner Polymerer verwendet. In modernerer Literatur werden diese Begriffe auch auf die Eigenschaften amphiphiler Blockcopolymerer angewendet.

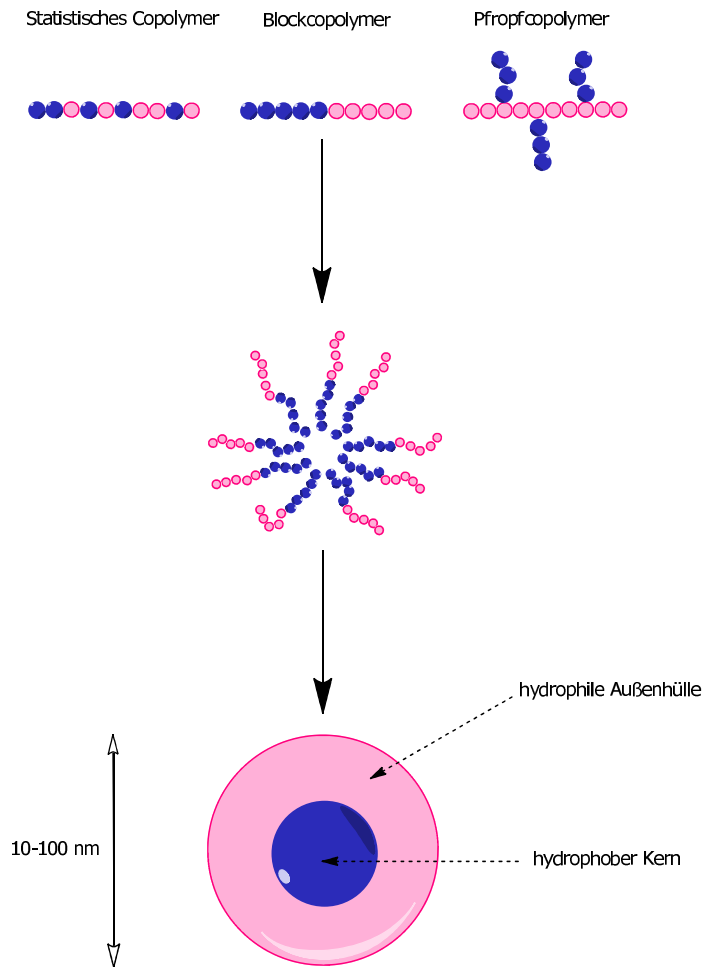


Abb.4: Schematische Darstellung zur Ausbildung einer supramolekularen Nanostruktur, einer sogenannten Blockcopolymer-Mizelle, durch ein amphiphiles Blockcopolymer in wässrigem Medium.

Ähnlich dem Bulk-Verhalten von Blockcopolymeren spielt bei mizellaren Systemen die Entmischung der hydrophoben und hydrophilen Segmente aufgrund der Unverträglichkeit der einzelnen Blöcke die tragende Rolle. Die Volumenbrüche der Blöcke werden in diesen mindestens ternären Systemen aber ganz entscheidend vom Lösungsmittel mit beeinflusst, nämlich dadurch, dass ein Block gelöst werden kann, damit immens an Volumen gewinnt und somit zwangsläufig die Außenhülle der Mizelle bildet, während der unlösliche und damit weitgehend ungequollene Block mit seinem jetzt viel kleineren Volumenbruch den Kern der Mizelle bildet. Der Volumenbruch der löslichen Hülle ist dementsprechend riesig im Vergleich zu dem des Kerns der Mizelle. Weiterhin haben die Ionenstärke und der pH-Wert, auf der anderen Seite aber auch die Beimischung von vor allem unpolaren Homopolymeren und Cosolventien und die Temperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die Volumina der Polymersegmente und somit auf deren Strukturbildung.^[28] Gelöste amphiphile Strukturen können dabei selbst bei hoher Verdünnung Festkörpern ähneln, meistens verhalten sie sich aber wie Flüssigkeiten. Auch innerhalb jedes Aggregates kann es zur Veränderung der

Konformation, Platzwechseln und Migrationen in und aus den Aggregaten kommen. Somit haben die Aggregate nicht zwangsläufig definierte Größen und Formen, sondern oft nur eine Verteilung um einen Mittelwert herum. Ein theoretisches Erfassen dieses komplexen Zusammenspiels aller Faktoren stellt sich zusätzlich als schwierig dar, da es sich oft um kinetisch und nicht thermodynamisch dominierte Systeme handelt.

Ein großes Anwendungspotential solcher Strukturen kommt entsprechend dadurch zu Stande, dass diese Strukturen sich sehr leicht durch geringe äußere physikalische oder chemische Reize verändern lassen. Die Schaltung kann dabei sehr schnell und abrupt stattfinden, ähnlich wie bei Proteinen, Polysacchariden oder Nukleinsäuren. Typische chemische Einflüsse für eine Strukturänderung können der pH-Wert, die Ionenstärke oder die Zugabe chemischer Hilfsstoffe (wie z.B. Homopolymere oder grenzflächenaktive Substanzen) sein. Physikalische Reize können die Variation eines elektrischen oder magnetischen Feldes sowie mechanischer Stress sein.^[17] Eine weitere sehr nützliche Eigenschaft von amphiphilen Blockcopolymeren, die in Lösung als Mizellen vorliegen, ist ihre Tendenz, sich an Oberflächen anzulagern und dort in Abhängigkeit von den Wechselwirkungen verschiedene Strukturen auszubilden.^{[40],[50]}

Während solche Systeme für Anwendungen in nanotechnologischen Bereichen noch in den Kinderschuhen stecken, gibt es bereits viele Anwendungen in der Medizin. Heutzutage enthalten z.B. pharmazeutische Dispersionen Polymere und grenzflächenaktive Stoffe, um die Feuchtigkeitsaufnahme, die Koagulation, Stabilität und die Bioverfügbarkeit der Medikamentendosierung gezielt zu steuern. Ein entscheidender Vorteil bei der Verwendung von Blockcopolymeren ergibt sich durch die hohen Zirkulationszeiten im Blutkreislauf. Man spricht daher im medizinischen Bereich bei solchen Blockcopolymeren von SMART-Systemen (Self-Assembling Membranes Active Regulated Transporters).^[17] Amphiphile Blockcopolymer-Mizellen zur Medikamentenverabreichung wurden bisher beispielsweise erfolgreich in folgenden Bereichen eingesetzt und eingehend charakterisiert:

1. Für die gezielte Dosierung und Ausschüttung von Wirkstoffen in Zellen, um die spezifische Aktivität des Medikaments zu erhöhen.^[23]
2. Verbesserung der Pharmakokinetik und Biodistribution durch Erhöhung der Persistenz und ortsspezifischen Dosierung.^[24]
3. Transport von Stoffen über die Bluthirnschranke.^[24]
4. Entwicklung neuer Medikament-Konjugate in der Krebstherapie mit geringeren Nebeneffekten (wie z.B. bei der erfolgreichen Anwendung von *cis*-Platin).^[25]
5. Erhöhung der Stabilität und Generierung von Block-Ionomer-Komplexen mit DNA.^[26]

Es konnte gezeigt werden, dass sich hochmolekulare Verbindungen in festem Tumorgewebe infolge des sogenannten EPR-Effekts (Enhanced Permeability and Retention Effect) selektiv anreichern können. So sind die Konzentrationen der Moleküle am Zielort bis zu tausendmal höher als bei einer normalen intravenösen Verabreichung kleiner Moleküle.^[27] Anwendungen mizellarer Blockcopolymere kommen weiterhin bereits bei der wässrigen Zweiphasenseparation in der Biotechnologie zum Tragen, sowie für die Wasseraufbereitung bei vor allem aromatischen Verunreinigungen.^[17]

Die Ergebnisse aus dem eher medizinischen Forschungszweig für das lyotrope Phasenverhalten dieser Polymerer kann heute schon ausgenutzt werden, um sogenannte Hybridmaterialien herzustellen (siehe Kapitel 3.4).^{[40],[50]} Es gilt in Zukunft, dieses Wissen auf weiter technologische Bereiche auszuweiten und Polymere mit z.B. einer optoelektronisch ansprechbaren Funktion zu versehen.

Einen Sonderfall, der aber für eine spätere gezielte Anwendung ein sehr anschaulicher Fall ist, stellt die Vesikelbildung solcher amphiphiler Blockcopolymerer dar. Aus den einzelnen Blockcopolymeren bilden sich zuerst stetig wachsende Doppelschichten. Ab einer bestimmten Größe schließen sich diese Scheiben zu Kugeln, welche sogenannte Vesikel darstellen. Für viele einheitliche amphiphile Blockcopolymere, die über lebende Polymerisationsmethoden oder Kopplungsstrategien erhältlich sind, ist es heute möglich, gezielte Vesikelgrößen einzustellen.^[4] In Abbildung 5 ist schematisch ein Polymervesikel und mögliche, zugrundeliegende Polymerkonformationen, die die Membran des Vesikels bilden, dargestellt.

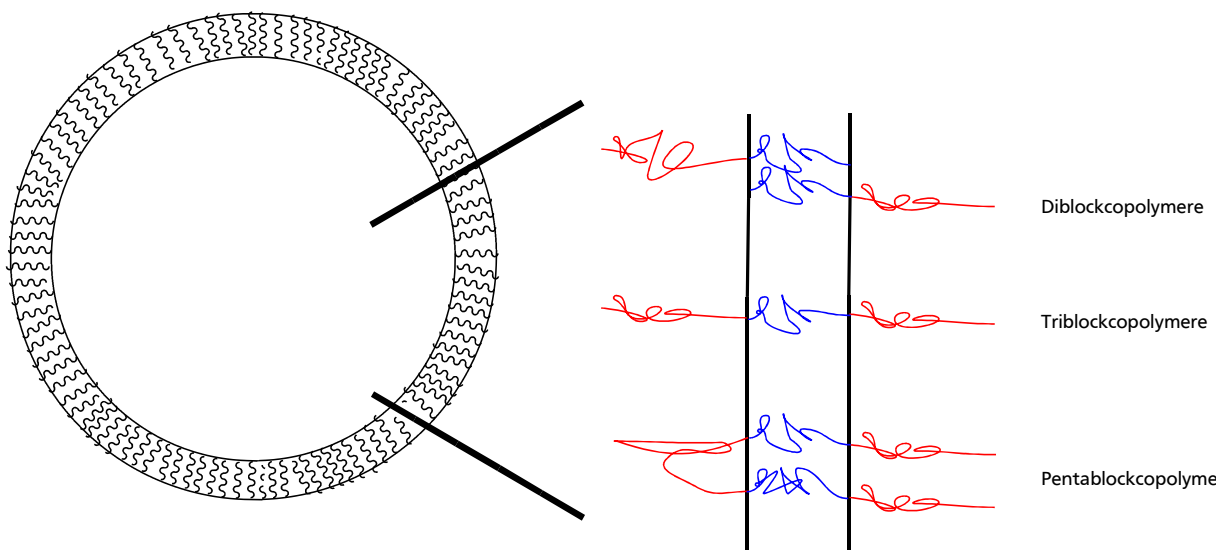


Abb. 5: Schematische Repräsentation eines Polymervesikels und einige theoretisch mögliche Blockcopolymerstrukturen, die die Membranen bilden.

Für ein gegebenes höhermolekulares Diblockcopolymer können sogar mizellare und vesikuläre Strukturen erhalten werden, die stark von der Kugelform abweichen, sobald ein zunehmend schlechteres Lösungsmittel für den unlöslichen Block verwendet wird.^[16] Wenn Blockcopolymere verwendet werden, die ein relativ geringes Molekulargewicht aufweisen, so kann jedoch eine spontane Vesikelbildung innerhalb kurzer Zeit stattfinden, ohne dass zusätzliche Energie aufgewendet werden muss.^[4]

Aufgrund des hohen Anwendungspotentials der gebildeten mizellaren und vesikulären Strukturen stellt deren Untersuchung einen wichtigen Aspekt aktueller Forschung dar. Auch wenn die Forschung in diesem Bereich ebenfalls sehr jung ist, so bilden genau solche Polymersom-Systeme eine wichtige Brücke zwischen Forschung und Anwendungen im medizinischen Bereich. Ein besonderes Augenmerk, sowohl zur Anwendung als auch zu grundlegenden Untersuchungen für den Stofftransport bei Vesikeln, gilt Membranen mit Nano-Kanälen.^{[19]-[21]} Für eine genauere theoretische Beschreibung der Strukturbildung zu Mizellen oder zu Vesikeln sei auf die weiterführende Literatur verwiesen.^{[28],[29]}

3.3. Industrielle amphiphile Blockcopolymere

Wie im vorangegangenen Kapitel aufgezeigt werden konnte, sind amphiphile Blockcopolymere durch ihre große Vielfalt an Mikrostrukturen in der An- oder Abwesenheit von Lösungsmitteln oder Additiven sehr flexibel in ihren Anwendungen. Sie weisen eine lange Geschichte als grenzflächenaktive Stoffe in der Industrie auf.^[17] Die bekanntesten Vertreter werden dabei aus Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO) oder Styrol (S) hergestellt. Sie sind kostengünstig und sehr leicht auf die speziellen Anwendungen maßzuschneidern. Wasserlösliche EO-PO-Blockcopolymere sind über einen großen pH-Bereich stabil und mit den gängigen industriellen grenzflächenaktiven Substanzen kompatibel. Es handelt sich dabei um sogenannte nichtionische Tenside, die keine dissoziierbaren funktionellen Gruppen enthalten und von ihren Eigenschaften her schonender für Anwendungen im Haut- und Haarpflegebereich sind. Die hervorragenden dermatologischen Eigenschaften von Poly(ethylenoxid-*b*-propylenoxid)en finden ihre Nutzung weiterhin in vielen Hygieneartikeln wie z.B. bei Haarpflegeemulsionen, Cremes und Lotionen. Sie steuern dort die Rheologie der Formulierungen, die Geschmeidigkeit und die Feuchtigkeitsbrillanz. Für Anwendungen im Hautbereich werden Blockcopolymere auf Silikon-PEO-PPO-Basis verwendet. In Formulierungen für Anwendungen im Agrarbereich werden amphiphile Blockcopolymere als Emulgatoren eingesetzt, die sowohl Insektizide als auch Bakterizide zu einer Emulsion verbinden.^[17] Als Demulgatoren werden amphiphile Blockcopolymere mit anderer Zusammensetzung andererseits in Öl-Pump-Anlagen und Pipelines verwendet. In der Zuckerrübenindustrie werden EO-PO-Blockcopolymere als Entschäumer in großem Maßstab verwendet. Handelsnamen großtechnischer amphiphiler Blockcopolymere sind Plurionics®, Polaxamers® oder Tetronics®.^[21]

Für spezielle Anwendungen sind solche Polymere sehr leicht zu modifizieren, indem z.B. das Längenverhältnis des hydrophoben und hydrophilen Anteils über die Synthese entsprechend verändert eingestellt wird. Außerdem kann die Wechselwirkung an den Flüssig-Flüssig-Phasengrenzen über die molekulare Architektur gesteuert werden. Ein großer Nachteil solcher Materialien ist jedoch die oft nur langsame Abbaubarkeit in der Natur. Eine Verbesserung und Generierung neuer Materialien, die eine deutlich bessere Bioabbaubarkeit aufweisen, ist eine treibende Kraft der derzeitigen Forschung mit solchen Materialien.

3.4. Blockcopolymer-Hybride in der Nanotechnologie

Die Erkenntnisse, die sich in den bisher dargestellten, eher medizinischen und industriellen Bereichen zur Nanostrukturierung von Blockcopolymeren ergaben, sollen im Folgenden auf Bereiche erweitert werden, die zu einer Generierung neuer Materialien durch Blockcopolymere in der Nanotechnologie führen.

Neueste technologische Entwicklungen stellen enorme Anforderungen an die zu verwendenden Materialien. Viele der bisher routinemäßig verwendeten Materialien wie Metalle, Keramiken oder Kunststoffe können diesen hohen Erwartungen nicht mehr gerecht werden. Deshalb bedienen sich Wissenschaftler und Ingenieure heute verstärkt Kombinationen dieser bekannten Stoffe. Man hat nämlich festgestellt, dass sogenannte anorganisch/organische Hybride wesentlich bessere Eigenschaften aufweisen als ihre Reinstoffe.^{[30],[51]} Für eine Strukturbildung auf Nanometerskala haben sich Blockcopolymer-Hybride alleine wegen ihrer Mikrophasenseparation im Bulk als besonders vielfältig und leistungsfähig erwiesen. Von besonderem Interesse sind – aus bereits aufgeführten Gründen – die Eigenschaften von amphiphilen Blockcopolymeren, deren Potenzial zur Strukturbildung – sei es nun als Mizelle, Vesikel oder im Bulk – noch lange nicht erschöpft ist. Diese Polymere können z.B. so maßgeschneidert werden, dass sie als hervorragende Kompatibilisierer zwischen zwei völlig unterschiedlichen Komponenten wirken. Solche grenzflächenaktiven Substanzen werden in neueren Forschungszweigen u.a. dazu verwendet, um Nanopartikel zu modifizieren, indem ein Segment mit der Oberfläche der Partikel wechselwirkt und das andere Segment sich von der Oberfläche wegstreckt. In anderen technologischen Anwendungen werden Blockcopolymere analog dazu verwendet, um anorganische Füllstoffe in einem organischen Polymer zu dispergieren.^[30]

Mikrophasen-separierende Blockcopolymere können weiterhin in Keramiken als Template fungieren. Aus organisch/anorganischen hybriden Strukturen werden anschließend nach thermischer Behandlung keramische Objekte mit Nanostrukturierungen von unterschiedlicher Form und Größe hergestellt.^[51] Das Prinzip sei anhand von Abbildung 6 erklärt^[32]: Aus einer Lösung eines amphiphilen Blockcopolymers und – falls nötig – den entsprechenden Partikeln, aus denen später die Keramiken bestehen sollen, wird das Lösungsmittel entfernt. Es bilden sich geordnete Nanostrukturen wie z.B. Zylinder oder Lamellen aus. Nach anschließender Pyrolyse bleiben diese Strukturen in den entstandenen Keramiken zurück, während der organische Anteil des Blockcopolymers weitestgehend heraus gebrannt ist.

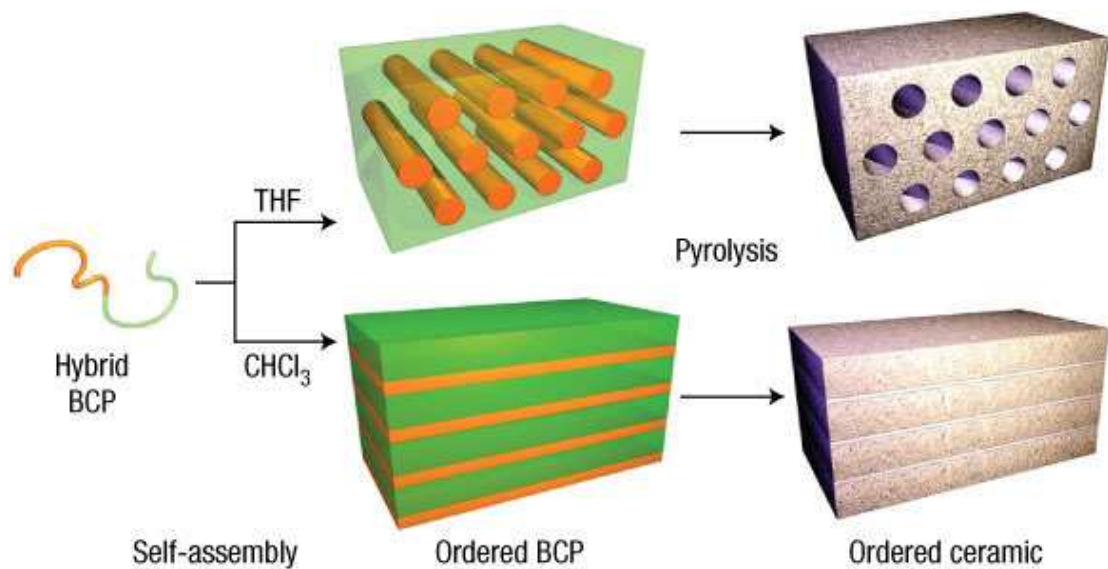


Abb. 6: Schema zur Generierung geordneter, nanostrukturierter Keramiken. Die gelösten hybriden Blockcopolymere zur Bildung der späteren Keramiken ordnen sich nach Entfernung des Lösungsmittels zu Zylindern oder Lamellen aus. Nach anschließender Pyrolyse bleiben diese Strukturen erhalten, während der organische Anteil heraus gebrannt ist.^[32]

Eine wirkliche Herausforderung ist hierbei die Darstellung von Nanodrähten oder Nanokanälen auf einer Substratoberfläche, wie sie für eine spätere Anwendung z.B. als Platine benötigt werden. Die meisten Materialien werden nach der Selbstanordnung der Blockcopolymere weiterhin so behandelt, dass eine Phase selektiv rausgelöst wird und die andere Phase die Leitstruktur bildet.^{[36],[38]} Beispielsweise konnten ausgehend von einem Blockcopolymer bestehend aus Polystyrol und Polymethylmethacrylat Zylinder aus Silber auf einer Oberfläche generiert und die hergestellte Struktur als Nanoelektrode verwendet werden.^[35] In Abbildung 7 ist ein anschauliches Beispiel der Arbeitsgruppe von THOMAS et al. für eine gezielte Anordnung von Metallpartikeln, in diesem Fall Goldnanokristalle, und Siliziumnanokristallen in einer lamellaren Blockcopolymerstruktur aus Polystyrol und Polyethylenpropylen dargestellt.^[39] Die Anlagerung der Goldkristalle erfolgte dabei selektiv an der Phasengrenze des Blockcopolymers, während die Siliziumnanokristalle selektiv in die Polyethylenpropylen-Phase eingelagert wurden.

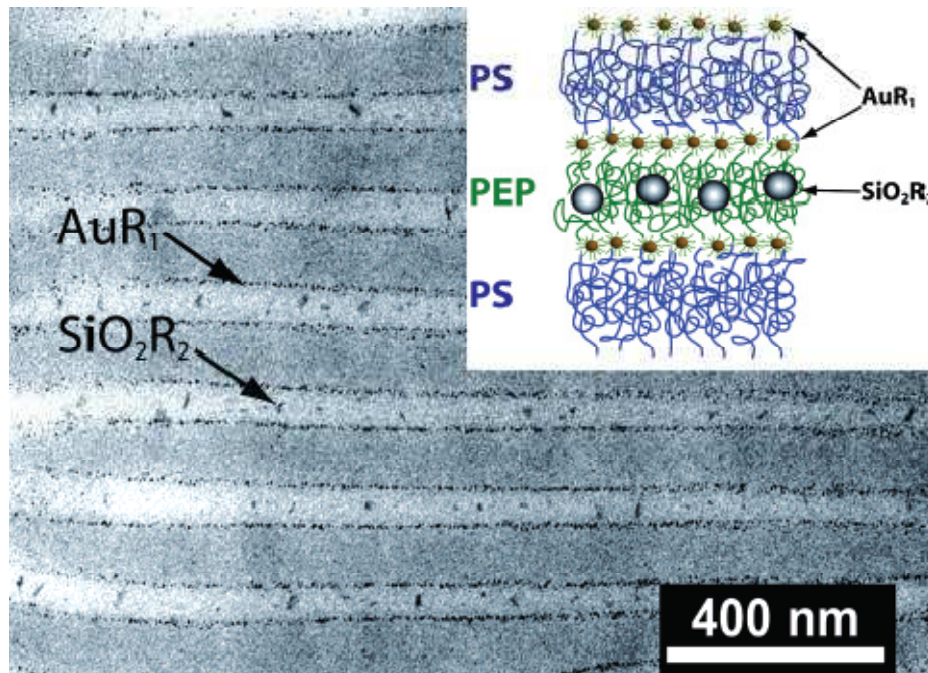


Abb. 7: Hellfeld-TEM-Aufnahme eines ternären Gemischs aus einem Poly(styrol-*b*-ethylenpropylen) mit Gold- und Siliziumnanokristallen. Die Goldnanokristalle setzen sich selektiv an die Grenzflächen des Blockcopolymers, während sich die Siliziumnanokristalle in die Polyethylenpropylen-Phase einlagern.^[39]

Viele weitere Anwendungen konnten durch Blockcopolymer-Hybride in der Nanotechnologie aufgezeigt werden wie beispielsweise in photonischen Kristallen, mechanochromen Materialien oder hochgeordneten porösen Materialien zur reversiblen Wasserstoffspeicherung.^{[36],[46]} Die gerichtete epitaktische Selbstanordnung von Blockcopolymeren auf lithographisch oder chemisch generierten nanostrukturierten Substraten konnte ausgenutzt werden, um Nanodrähte, Nanopartikelmatrixen, optische Leiter, magnetische Datenträger, Feldeffekttransistoren, siliziumbasierte Kondensatoren oder proteinresistente Oberflächen herzustellen.^{[33],[36],[38],[48],[52]} Mikrophasenseparierte Blockcopolymere mit photonisch ansprechbaren Segmenten konnten ebenfalls als Multifunktionsbauteile eingesetzt werden.^{[37],[45]}

In den Abbildungen 8 und 9 sind zusammenfassend allgemeine Übersichten für die mannigfaltigen Anwendungen von Blockcopolymeren in der Nanotechnologie nach Behandlung der erhaltenen Strukturen dargestellt.^[38]

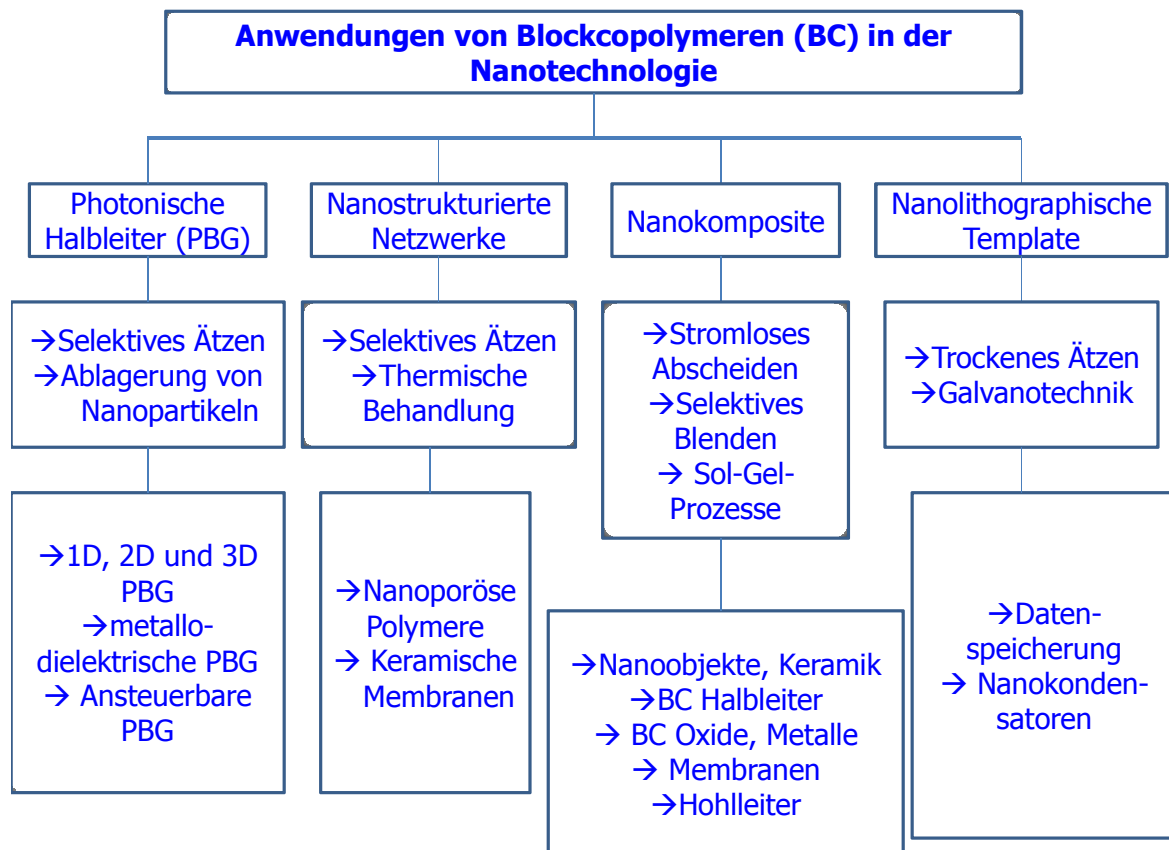


Abb. 8: Übersicht über aktuelle Anwendungen in der Nanotechnologie, ausgehend von Blockcopolymeren und anschließender Behandlung der durch Selbstorganisation entstandenen Strukturen.^[38]

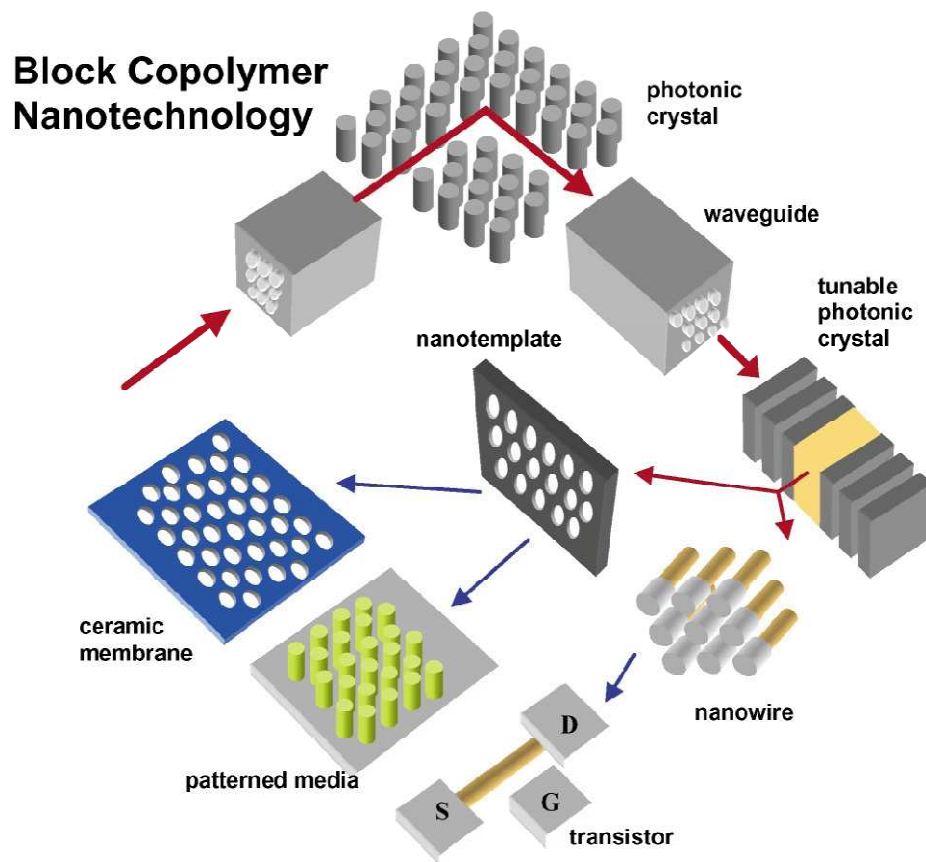


Abb. 9: Schematische Übersicht über aktuelle Anwendungen in der Nanotechnologie ausgehend von Blockcopolymeren und anschließender Behandlung der Strukturen.^[38]

Die Hauptnachteile bei der Verwendung von Blockcopolymeren und Blockcopolymer-Hybriden als strukturgebende Einheit in der Nanotechnologie kommen dadurch zu Stande, dass die Selbstanordnungen zwar lokal sehr einheitlich, über größere Flächen jedoch sehr schwer zu kontrollieren sind.^{[7],[36],[41]} Diverse Techniken werden derzeit darauf verwendet, um weitreichend geordnete Nano- und Mikrodomänen zu erstellen. Alle diese Techniken beruhen darauf, dass ein extern angelegtes Feld die Strukturierung entscheidend mit beeinflusst. Traditionelle Techniken zur Ordnung von Blockcopolymeren auf Substraten sind die Epitaxie, die lösungsmittelinduziert gerichtete Kristallisation und die Graphoepitaxie. Epitaxie wird in der Literatur als „Anordnung auf einer Oberfläche“ definiert. Diese Technik hat zur Voraussetzung, dass einer der Blöcke geordnet auf einer Oberfläche kristallisieren kann. Die Lamellen, die weiter an dieser Polymerfläche wachsen, wachsen dadurch gerichtet zur Polymerachse (Edge-On-Wachstum). Die Graphoepitaxie stellt eine Kombination der bereits besprochenen BOTTOM-Up- und TOP-Down-Techniken dar.^[48] Für eine genauere Beschreibung soll jedoch auf die Literatur verwiesen werden.^{[38],[47]} Es kann aber festgehalten werden, dass verschiedenste Blockcopolymere mit unterschiedlichen Architekturen und kombinierten Eigenschaften, wie z.B. gummiartig-glasartig, amorph-kristallin, amorph-flüssigkristallin und auch ABC-Triblockcopolymere mit Hilfe dieser Techniken erfolgreich für eine Anwendung auf Oberflächen angeordnet werden konnten.^{[38],[42],[43],[45]}

Neben den bis hierhin aufgeführten Anwendungen in den Nanotechnologien, die die Präparation und Anordnung von Nanopartikeln und die Generierung von Nanotemplaten beinhalten,^[48] gibt es auch Versuche zum Design von Nanomotoren sowie neue Forschungsfelder im Bereich z.B. der Biomineralisation und der Verabreichungen von Wirkstoffen in der Gentherapie.^[43]

4. Theorie der Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren

In den vorangegangenen Kapiteln konnten viele technologische, medizinische und industrielle Anwendungen aufgezeigt werden, die aus der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren hervorgehen. In den folgenden Abschnitten soll deswegen, ausgehend von der theoretischen Beschreibung einer physikalischen Mischung zweier verschiedener Polymerer, auf die Theorie der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren näher eingegangen werden.^{[14], [56-62]}

Der Prozess der „Entmischung“ zweier Polymerer A und B ist Konsequenz des speziellen Zusammenspiels von Mischungsenthalpie, Mischungsentropie und der freien Mischungsenthalpie im Falle makromolekularer Verbindungen. Der Grundzusammenhang der genannten thermodynamischen Größen ist in Gln. 4.0 wiedergegeben:

$$\Delta G_{\text{Mix}} = \Delta H_{\text{Mix}} - T \Delta S_{\text{Mix}} < 0 \quad (\text{Gln. 4.0})$$

ΔG_{Mix} ist die freie Mischungsenthalpie, ΔH_{Mix} die Mischungsenthalpie, T die Temperatur und ΔS_{Mix} die Mischungsentropie. Das auf diesem Grundzusammenhang basierende Modell zur Entmischung von Polymeren wurde von FLORY und HUGGINS entwickelt.^[56] Ein essentieller Parameter zur Beschreibung von Mischung und Entmischung von Polymeren – und später auch von Blockcopolymeren – ist der nach FLORY und HUGGINS benannte Wechselwirkungsparameter χ_{AB} , der maßgeblich von den Wechselwirkungsenergien ε der involvierten Polymersegmente bestimmt wird. Dieser Zusammenhang wird in Gln. 4.1 wiedergegeben.

$$\chi_{AB} = \frac{Z}{k_b T} \left[\varepsilon_{AB} - \frac{(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})}{2} \right] \quad (\text{Gln. 4.1})$$

Dabei ist ε_{AB} die Wechselwirkungsenergie zwischen den unterschiedlichen Bausteinen der Segmente A und B, ε_{AA} und ε_{BB} die der identischen Segmente untereinander, Z die Anzahl der nächsten Nachbarn um einen betrachteten Baustein herum und k_b die BOLTZMANN-Konstante. Positive Werte für χ_{AB} , wie es für die meisten Systeme zutrifft, entsprechen einer Bevorzugung der eigenen Segmente in der Umgebung, also faktisch einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Segmenten A und B, während negative Werte für χ_{AB} auf eine Mischbarkeit der beiden Polymere hinweisen. Der Parameter χ_{AB} ist also ein Maß dafür, ob es für ein entsprechendes Kettensegment enthalpisch günstiger ist, seinesgleichen in der näheren Umgebung seiner „Koordinationssphäre“ zu haben oder eher das fremde Kettensegment und wie stark die Bevorzugung ist.

Ein weiterer Parameter, der das Phasenverhalten von Polymeren maßgeblich beeinflusst, ist der Polymerisationsgrad N. Er entfaltet seine Wirkung maßgeblich über den Entropieterm in Gln. 4.0: Während bei Mischungen niedermolekularer Verbindungen eine Durchmischung durch den hohen Gewinn an Entropie begünstigt ist, selbst wenn der enthalpische Beitrag dem entgegengesetzt, ist der entropische Beitrag bei Polymeren aufgrund des makromolekularen Charakters der Mischungskomponenten, die wesentlich weniger Realisierungsmöglichkeiten des Systems zulassen,

nur sehr gering, so dass ein ungünstiger enthalpischer Beitrag mit steigendem N immer weniger gut kompensiert werden kann.

Bevor die Entmischung in Diblockcopolymeren genauer betrachtet wird, soll kurz die FLORY-HUGGINS-Gleichung für eine Polymermischung hergeleitet werden. Für eine Mischung beliebiger Stoffe A und B gilt bezüglich der Mischungsentropie folgender Zusammenhang:

$$\Delta S_{\text{Mix}} = -k_b [n_A \ln x_A + n_B \ln x_B] \quad (\text{Gln. 4.2})$$

Dabei ist k_b die BOLTZMANN-Konstante, x der Molenbruch der entsprechenden Komponente A oder B, und n die Anzahl der Moleküle der Sorten A und B im System. Umformuliert unter besonderer Berücksichtigung der Tatsache, dass man eine Polymermischung der Makromoleküle A und B vorliegen hat, führt das zu:

$$\Delta S_{\text{Mix}} = -R \left[\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B \right] \quad (\text{Gln. 4.3})$$

Dabei sind N_A und N_B die Polymerisationsgrade der Polymere A und B, Φ_A und Φ_B die Volumenbrüche der beiden Polymere A und B. Unter Berücksichtigung des von FLORY und HUGGINS zur vereinfachten Betrachtung eingeführten Gittermodells kann man weiterhin für die Mischungsenthalpie folgenden Zusammenhang angeben:

$$\Delta H_{\text{Mix}} = RT \Phi_A \Phi_B \chi \quad (\text{Gln. 4.4})$$

Kombiniert man Gln. 4.3 und Gln. 4.4 im Sinne von Gln. 4.0, so erhält man als vollständigen Ausdruck für die Freie Mischungsenthalpie einer Polymermischung:

$$\frac{\Delta G_{\text{Mix}}}{RT} = \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi \quad (\text{Gln. 4.5})$$

Für die experimentell feststellbare Temperaturabhängigkeit von χ wurde folgender Ausdruck angenommen:

$$\chi = B' + \frac{A'}{T} \quad (\text{Gln. 4.6})$$

Dabei sind A' und B' polymerspezifische Konstanten, die von der Zusammensetzung der Polymermischung abhängen. Aus Gln. 4.6 folgt, dass bei hohen Temperaturen eine Entmischung von unverträglichen Polymeren auch aus dem Enthalpieterm heraus geschwächt und letztlich

aufgehoben werden kann und man dann eine vollständig homogene, „thermodynamisch verträgliche“ Mischung erhält.

Makromoleküle, die blockweise aus zwei oder mehreren Komponenten aufgebaut sind, verhalten sich in erster Näherung wie die bis hierhin beschriebenen rein physikalischen Polymermischungen. Aufgrund der vorhandenen chemischen Bindung zwischen den zumeist unverträglichen Blöcken kommt es jedoch zu Störungen des bisher dargestellten „idealen“ Verhaltens der Polymere. Zunächst ist das bereits diskutierte Faktum zu benennen, dass keine makroskopische Entmischung stattfinden kann. Die Entmischung in Blockcopolymeren bewirkt vielmehr, dass sich Morphologien mit Strukturgrößen im Bereich von 10-100 nm ausbilden. Man spricht deswegen auch von Mikrophasenseparation. Je nach Volumenanteil und Unverträglichkeit der nun kovalent miteinander verbundenen Polymersegmente bestehend aus den Monomeren A und Monomeren B können sich regelmäßige Muster wie Lamellen, Zylinder oder Kugeln (Abb. 10), aber auch komplexere Strukturen wie die Gyroid-Struktur (Abb. 12, Kapitel 4.3.) ausbilden.

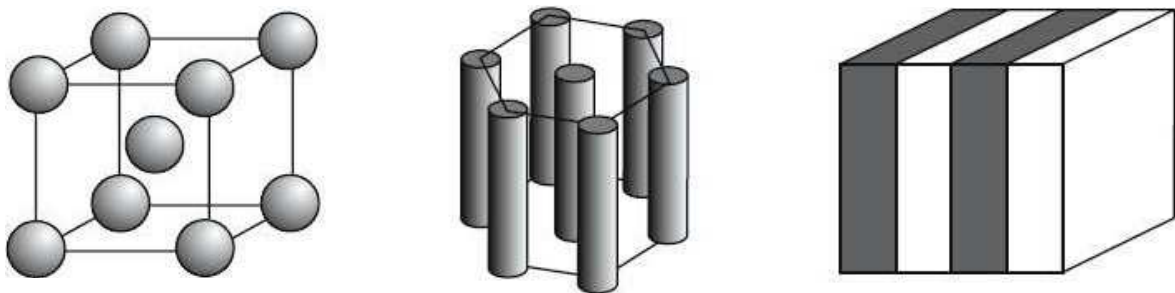


Abb. 10: Mögliche Morphologien von AB-Diblockcopolymeren im geordneten Bereich der Theorie nach LEIBLER.^[69] Je nach Zusammensetzung der Blockcopolymere ergeben sich Kugeln in einer Matrix, Zylinder in einer Matrix oder Lamellen.

Die Mikrophasenseparation von Diblockcopolymeren wird anhand des Produktes aus FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter χ_{AB} und Polymerisationsgrad N in verschiedene Regime eingeteilt. Alle theoretischen Beschreibungen dieser Regime gehen bei ihrer Herleitung zunächst von einer Polymermischung aus, in die später die Störung durch die kovalenten Bindungen, die das Polymer A und das Polymer B miteinander verknüpfen, eingeführt wird. Auf die einzelnen Bereiche und ihre theoretische Beschreibung in Hinblick auf die Mikrophasenseparation in Diblockcopolymeren soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Man unterscheidet je nach Zahlenwert des Produktes aus χ_{AB} und N :

- a.) Strong Segregation Limit (SSL) für $\chi_{AB}N > 100$
- b.) Weak Segregation Limit (WSL) für $\chi_{AB}N < 10$
- c.) Intermediate Segregation Limit (ISL) für $\chi_{AB}N = 10-50$

4.1. Das Strong Segregation Limit (SSL)

Für den Bereich des SSL gilt $\chi N > 100$. In diesem Regime erfolgt eine starke Entmischung der Segmente und man nimmt nur eine sehr dünne Grenzfläche zwischen den Mikrophasen an. Die ersten Theorien zum SSL stammen von LEARY und WILLIAMS, die eine Herleitung für ABA-Blockcopolymer-Systeme über die statistische Thermodynamik durchgeführt haben.^[64] Die umfassendere Beschreibung erfolgte jedoch durch HELFAND und WASSERMANN, die die sogenannte Self-Consistent-Field-Theorie (SCFT) verwendeten.^{[63],[71]} Ein erste Annahme in der Beschreibung des SSL-Regimes ist, dass die Ausbildung einer Morphologie durch die Verknüpfungspunkte in der dünnen Grenzschicht und den Einfluss der Segmentdichte zu Stande kommt (s. Abb. 11). Das Ziel der Phasenseparation ist die Verringerung der Grenzflächenenergie durch möglichst wenige AB-Segmentkontakte.^{[6],[58],[63]}

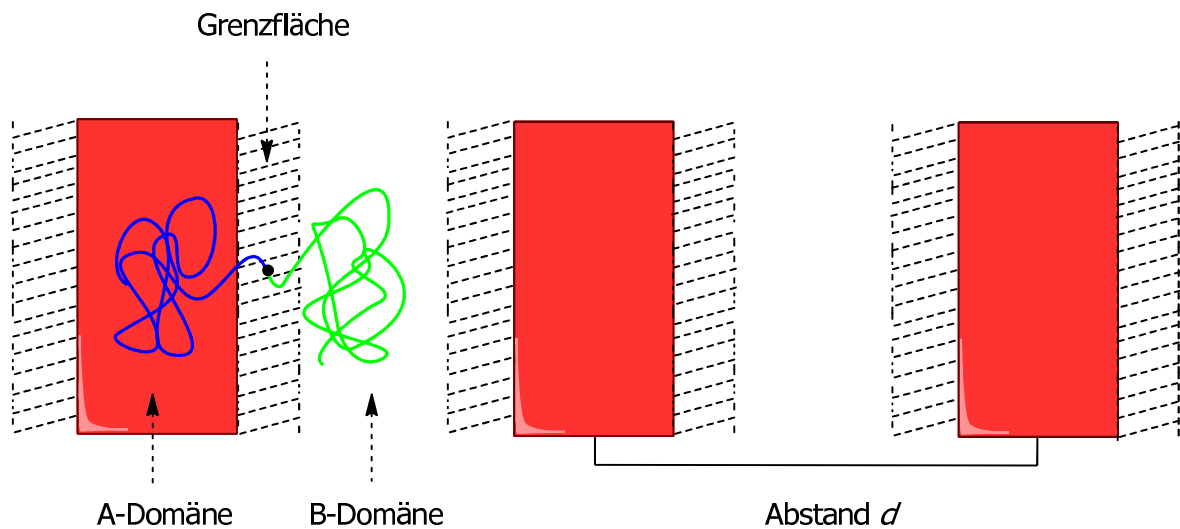


Abb. 11: Schematische Darstellung eines lamellaren Blockcopolymersystems mit den Domänen der Blöcke A und B. Die Verknüpfungspunkte der Blöcke liegen in der hier überdimensioniert dargestellten Grenzschicht.^{[63],[71]}

Die Freie Energie setzt sich im Wesentlichen aus folgenden Beiträgen zusammen: Aus der Enthalpie, die durch den Kontakt der reinen Mikrodomänen von A und B an der Grenzfläche zu Stande kommt, aus dem Entropieverlust durch die Streckung der Ketten und aus dem Entropieverlust dadurch bedingt, dass die Verknüpfungspunkte lediglich innerhalb der Grenzfläche liegen.^[6] Aus der numerischen Lösung der SCFT ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Domänenabstand und dem Produkt χN :

$$d \sim \alpha N^{\delta} \chi^{\nu} \quad (\text{Gln. 4.7})$$

Dabei sind $\delta \sim 9/14$, $\nu \sim 1/7$ und α die Kuhn-Segmentlänge.

Eine analytische Methode für die Abschätzung der Freien Energie bei einer asymptotischen Näherung an $\chi N \rightarrow \infty$ wurde von SEMENOV hergeleitet.^{[65],[66]} Die Theorie geht davon aus, dass die Ketten der Blockcopolymere stark gestreckt und die Kettenenden größtenteils im Inneren der Domänen vorliegen. Es werden dadurch näherungsweise nur die entropieelastischen Beiträge der beiden Domänen und die Grenzflächenenergien berücksichtigt, was zu einer deutlichen Vereinfachung der theoretischen Betrachtungen führt. Überraschenderweise liefert SEMENOVs SSL-Theorie, dass der Beitrag der Domäne zur Freien Energie etwa in derselben Größenordnung wie der einer GAUßSCHEN Kette liegt:

$$\frac{F_{Domäne}}{kT} \sim \frac{d^2}{\alpha^2 N} \quad (\text{Gln. 4.8})$$

$$\frac{F_{Grenzfläche}}{kT} \sim \gamma \sigma \sim \frac{\alpha \chi N^{1/2}}{d} \quad (\text{Gln. 4.9})$$

Dabei ist γ die Grenzflächenspannung und σ ein Maß für die Fläche der Kettenumgebung. In der Grenzfallbetrachtung für $\chi N \rightarrow \infty$, also der Minimierung beider energetischen Beiträge, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen d und χN :

$$d \sim \alpha N^{2/3} \chi^{1/6} \quad (\text{Gln. 4.10})$$

Wie man anhand der Exponenten in Gln. 4.10 erkennt, liegt nach dieser Theorie eine stärkere Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad N als vom Wechselwirkungsparameter χ vor. Experimentelle Untersuchungen von PAPADAKIS et al. an symmetrischen Poly(styrol-*b*-butadien)en haben ergeben, dass die Abhängigkeit etwas geringer ausfällt, wenn das Produkt $\chi N = 29$ ist und somit eine schwächere Segregation vorliegt. Die Theorie nach SEMENOV sollte also für große Zahlenwerte für das Produkt χN verwendet werden, liefert aber dennoch recht gute Vorhersagen für die Praxis.

Wie schon die obige Klassifizierung zeigt, findet ab einem bestimmten Wert für χN ein Übergang von der ungeordneten Polymerschmelze in die dargestellten, geordneten Strukturen statt. Dieser Punkt wird in der Fachliteratur als Order-Disorder-Transition (ODT) bezeichnet. Die hier für das SSL skizzierten Theorien beschreiben Systeme, die weit entfernt von diesem Übergang liegen. Sie ermöglichen daher die recht einfache Herleitung der Phasendiagramme für Diblockcopolymere mit den in Abb. 10 gezeigten Strukturen.

4.2. Das Weak Segregation Limit (WSL)

Im WSL gilt für das Produkt $\chi N < 10$. Die Entmischung ist hier durch die Aufweitung der Grenzflächen wesentlich weniger ausgeprägt. Ein sehr umfassendes Verständnis für dieses Regime liefern die Arbeiten von LEIBLER.^{[6], [68]} In seiner Theorie beschreibt er den Übergang eines Blockcopolymers aus der ungeordneten Schmelze in den geordneten Zustand. Auf diese Weise wurde unter den Annahmen gleicher Segmentlängen und gleicher Monomervolumina ein Phasendiagramm konstruiert (Abb. 12) und die in Abb. 10 dargestellten Strukturen wurden theoretisch vorhergesagt.^[68]

Bei dieser Theorie bewegt man sich im Gegensatz zur SSL sehr nahe an der ODT, die sich für ein symmetrisches Blockcopolymer nach der Theorie von LEIBLER bei einem Wert von $\chi N = 10,5$ ergibt.

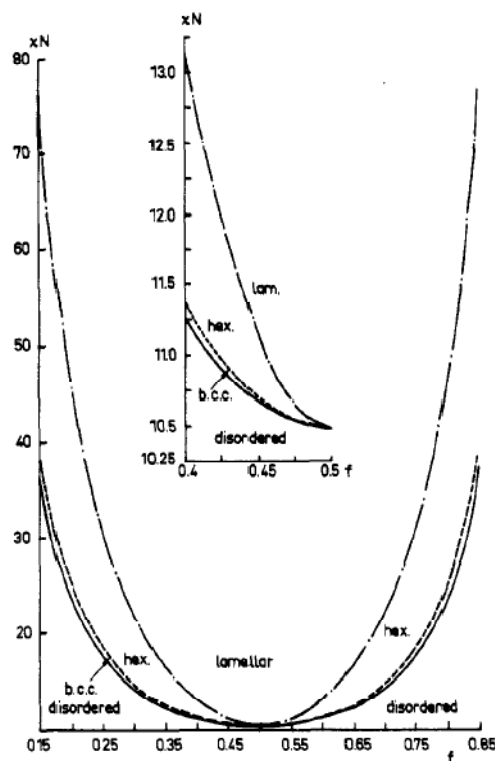


Abb. 12: Phasendiagramm von Zweiblockcopolymeren im WSL nach der Theorie von LEIBLER.^[68]

4.3. Das Intermediate Segregation Limit (ISL) und die Self-Consistent-Field-Theorie (SCFT)

Die Arbeiten von HELFAND zur Mean-Field-Theorie sowie die wichtigen Erweiterungen durch LEIBLER und SEMENOV liefern ein grundlegendes physikalisches Verständnis für die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren. Die Theorien zeigen zusammengefasst, dass es sich bei der Ausbildung geordneter Strukturen, die im Zuge der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren entstehen, um das Ergebnis einer Balance zwischen der Grenzflächenspannung und der Entropieelastizität gestreckter Ketten handelt. Für die drei klassischen Strukturen, die Kugel-, Lamellen- und Zylindermorphologien, sind diese Modelle hervorragend zur Beschreibung und Vorhersage geeignet.

1994 fanden zwei Arbeitsgruppen jedoch wesentlich komplexere Morphologien in Zweiblockcopolymer-Systemen. SCHULZ et al. fanden bei Untersuchungen an Poly(styrol-*b*-vinylpyridin)en mittels Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS) die sogenannte Gyroid-Struktur.^[74] Dieselbe Symmetrie wiesen Poly(styrol-*b*-isopren)e bei Kleinwinkel-Röntgenstreuungs-Experimenten (SAXS) der Gruppe HAJDUK et al. auf.^[75] Leider waren die bis dato behandelten Theorien nicht in der Lage, die Ausbildung komplexerer Strukturen – wie der Gyroid-Struktur (Abb. 13) – zu berechnen oder vorherzusagen.

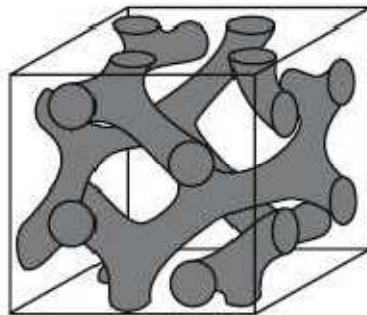


Abb. 13: Darstellung der Gyroid-Struktur, die nach den Theorien von HELFAND, LEIBLER und SEMENOV nicht erklärt oder vorhergesagt werden konnte.^[69]

Später gelang es MATSEN, eine vollständige SCFT auf das ISL-Regime anzuwenden. Dadurch konnten die bisherigen Phasendiagramme für Blockcopolymere um komplexere Strukturen erweitert werden (Abb. 14).^[70]

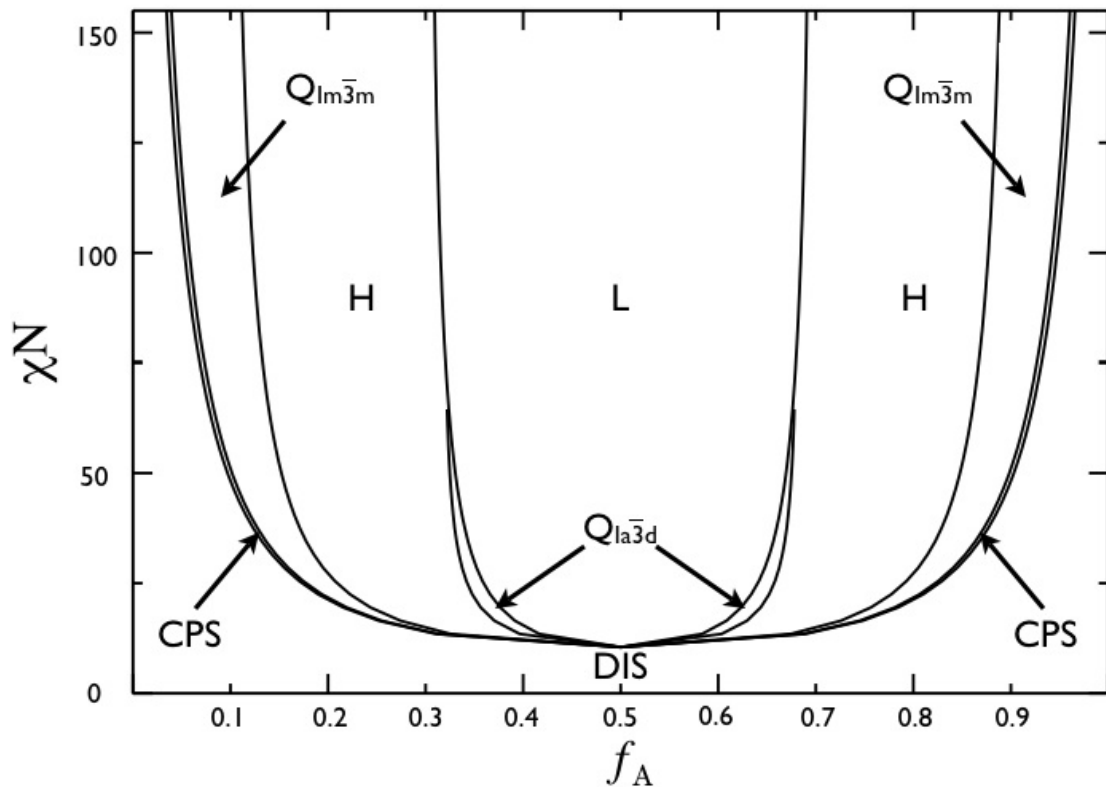


Abb. 14: Mean-Field-Phasendiagramm mit SCFT-Näherung für symmetrische Diblockcopolymere nach MATSEN. Dargestellt sind die klassischen Phasen (L: Lamellen, H: hexagonal dichtest gepackte Zylinder, $Q_{1m\bar{3}m}$: Kugeln in einem kubisch raumzentrierten Gitter) und komplexere Strukturen ($Q_{1a\bar{3}d}$: Doppelgyroid-Struktur, CPS: dicht gepackte Kugelmorphologie, metastabil).^[70]

Zur genaueren Beschreibung der bikontinuierlichen Phasen und zu Vorhersagen zu deren Stabilität sei auf die Literatur verwiesen.^{[72],[73],[58]}

4.4. ABC-Triblockcopolymer-Strukturen

ABC-Triblockcopolymere mit drei verschiedenen Blöcken A, B und C bilden noch wesentlich komplexere Strukturen als Diblock- und ABA-Triblockcopolymere aus.^[58] Entsprechend ist eine theoretische Beschreibung solcher Systeme aufgrund der Abhängigkeit von alleine drei Wechselwirkungsparametern χ_{AB} , χ_{BC} und χ_{AC} sowie der Möglichkeit zur Variation der Blockfolgen äußerst schwierig.^{[77],[78]} Für die ersten Triblockcopolymer-Systeme, basierend auf Polystyrol, Polyisopren und Poly(2-vinylpyridin), wurden experimentell zunächst sogenannte Kern-Schale-Morphologien entdeckt. Wenig später wurden sphärische Mikrodomänen umgeben von einer Schale entdeckt.^[76]

Eine ganze Reihe bemerkenswerter Triblockcopolymer-Morphologien wurden anhand von Poly(styrol-*b*-butadien-*b*-methylemethacrylat)en (SBM) und deren hydrierten Analoga, den Poly(styrol-*b*-(ethylen-co-butyl)-*b*-methylemethacrylat)en (SEBM) gefunden.^{[12],[79]} Umfassende Arbeiten und zahlreiche Morphologien konnten für das SBM-System gezeigt werden, welche in Abb. 15 zusammen mit dem Phasendiagramm für Polystyrol, Poly(butadien) und Polymethylemethacrylat dargestellt sind.

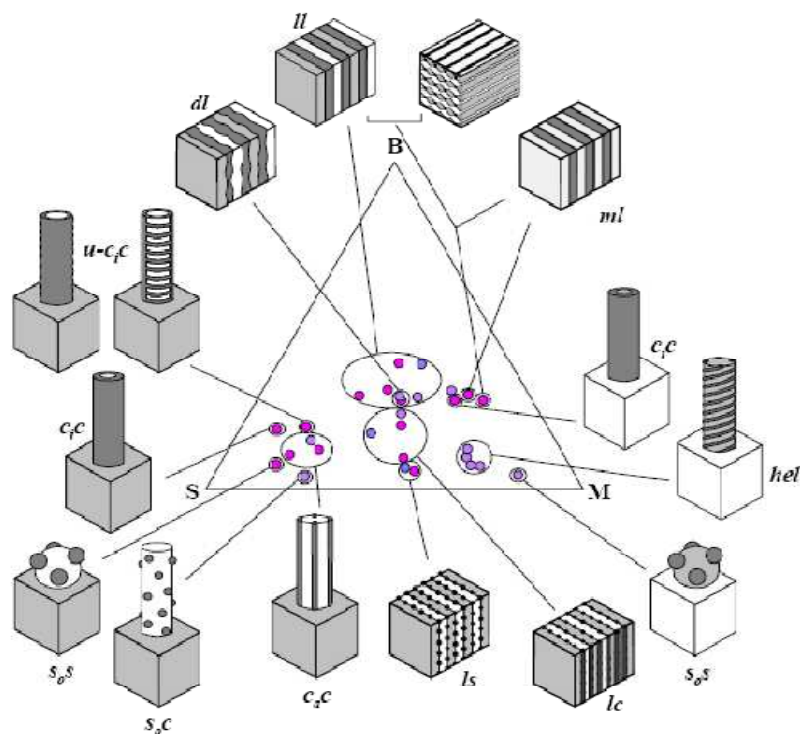


Abb. 15: Schema unterschiedlicher, bekannter SBM-Morphologien mit dem dazugehörigen Phasendiagramm der drei Polymere.^{[86],[87]}

Figure 1 consists of two SEM images and two schematic diagrams. The top left SEM image shows the surface of the B/EB-M structure, which is a woven fabric. The top right SEM image shows the surface of the B/EB-M structure, which is a woven fabric. The bottom left schematic shows a 3D view of the B/EB-M structure, which is a woven fabric. The bottom right schematic shows a 2D view of the B/EB-M structure, which is a woven fabric.

Theorie der Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren

Weitere Arbeiten der Gruppe STADLER konnten zeigen, dass eine Änderung der Blocksequenz von z.B. der Reihenfolge ABC in ACB bei ansonsten gleichbleibender Kettenlänge der Blöcke zu völlig anderen Morphologien führt.^[83] Wenn man weitere Morphologien bzw. aus bestehenden Morphologien der reinen Triblockcopolymeren andere erhalten möchte, so besteht bei manchen Blockcopolymeren die Möglichkeit, durch Zugabe von Homopolymeren oder auch Diblockcopolymeren die Strukturen weiterhin zu verändern, ohne dass es zu einer makroskopischen Entmischung der Komponenten kommt.^[86]

All diese Resultate verdeutlichen, dass nicht nur die Volumenbrüche, sondern auch die Wechselwirkungen der direkt benachbarten Blöcke sowie das Zumischen von weiteren Polymeren für die Ausbildung geordneter Strukturen und – weitergehend – für etwaige spätere Anwendungen eine immense Rolle spielen. Hinzu kommt, dass es sich bei den bisher dargestellten und untersuchten Systemen ganz überwiegend um Polymere handelt, die keine wirkliche Funktion für z.B. eine optoelektronische Anwendung in der Nanotechnologie beinhalten. Für solche Anwendungen müssen ansprechbare Elemente – wie z.B. Metalle oder photonisch leitende Segmente – in das Polymergerüst eingebaut werden, die sich selektiv in einer der Phasen befinden oder sogar selbst eigene Phasen darstellen. Bevor die Synthese solcher Blockcopolymerer und der Einbau funktioneller Gruppen z.B. für die Optoelektronik behandelt werden, soll deswegen im nächsten Kapitel eine besondere Klasse von funktionalen Polymeren dargestellt werden, die in der Literatur schon lange Zeit präsent ist, aber noch selbst mit schwierigen Hürden zu kämpfen hat: die Klasse der Metallopolymere.

5. Metallhaltige Polymere

Der Zweig der Chemie, der zentrale Aspekte anorganischer, organischer und physikalischer Chemie vereint, ist die Organometallchemie. Die Verbindung organischer Strukturen mit den häufigsten Elementen des Periodensystems – den Metallen – erschließt eine Vielzahl interessanter Eigenschaften, die heute schon in zahlreichen Bereichen intensiv genutzt werden.^[89] Exemplarisch seien magnetische, elektrisch oder photonisch leitende oder halbleitende Materialien genannt. Ebenfalls spielen solche Materialien in der Katalyse eine wichtige Rolle. Metallhaltige Polymere, die relativ stabile organometallische Monomereinheiten – wie z. B. Metallocene – aufweisen, stellen neuartige Materialien mit genau diesen Eigenschaftsprofilen dar.^[89] Ebenso spielen Biopolymere mit Metallstrukturen, wie zum Beispiel die Metalloproteine, eine zentrale Rolle in unserem Stoffwechselsystem.^[88] Auch wenn die jeweiligen Potentiale von Metallen und Polymeren sehr gut erforscht sind, so ist das Gebiet ihres kombinierten Auftretens, das der metallhaltigen Polymere, noch vergleichsweise wenig erforscht. Durch die Einbindung von Metallen in ein organisches Polymer werden nämlich nicht nur die Eigenschaften beider Materialien kombiniert, sondern es entstehen vielerlei neue Eigenschaften und Nutzungsmöglichkeiten, die im Zuge der bereits genannten „Materialien der nächsten Generation“ gewinnbringend einzusetzen sein werden.

Zu Beginn der Studien zu diesem jungen Forschungsfeld, dessen erste, rudimentäre Ursprünge allerdings schon in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts zu finden sind, bestand die Motivation darin, durch den Einbau von Metallatomen, -ionen und -komplexen in organische Polymerketten deren thermische Stabilität und mechanische Festigkeit zu erhöhen, sowie elektrisch und thermisch leitfähige Materialien herzustellen. Seitdem sind viele Bücher und Übersichtsartikel zu dieser Verbindungsklasse erschienen.^{[89]-[99]} Danach stehen für die Art des Einbaus von Metallen in Polymere drei grundsätzliche Möglichkeiten zur Verfügung, die in Abb. 17 schematisch dargestellt sind. Die metallhaltigen Einheiten können (a) direkt in der Polymerhauptkette oder (b) lateral in der Seitenkette gebunden sein. Des Weiteren gibt es die Möglichkeit zur Synthese sogenannter hyperverzweigter bzw. dendritischer Strukturen (c).

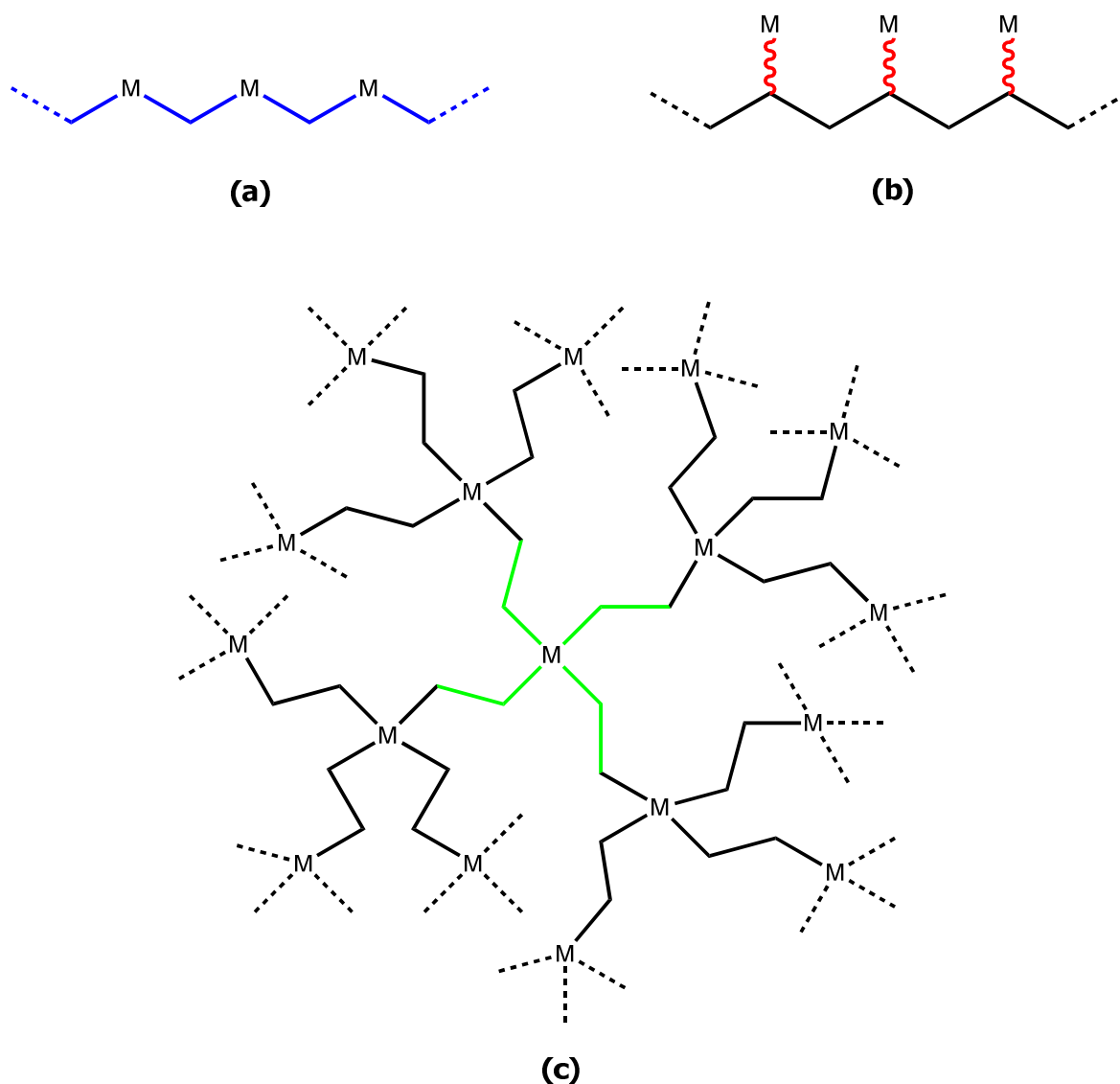


Abb. 17: Möglichkeiten zur Inkorporation von Metalleinheiten M in polymere Strukturen: (a) Einbau in die Hauptkette, (b) lateral am Polymerrückgrat verankert und (c) hyperverzweigt bzw. dendritisch gebunden.

Ein interessantes junges Feld für Wissenschaft und Industrie sind Blockcopolymere, die nicht nur aus organischen Blöcken, sondern aus einer Kombination organischer und metallorganischer Polymersegmente aufgebaut sind. Die bisherigen Synthesen solcher Blockcopolymere stellten sich als schwierig dar, da man lange Zeit übergangsmetallhaltige Polymere vor allem mit Hilfe von Polykondensationsreaktionen gewann. Diese taugen nicht zur Herstellung von Blockcopolymeren mit einer Einheitlichkeit, wie sie die oben genannten nanotechnologischen Anwendungen erfordern. Zudem sind viele der so erhaltenen Metallopolymere nur schwer löslich oder instabil.^{[89],[90]} Wie bereits in Kapitel 3 herausgearbeitet, erfordern die optoelektronischen Anwendungen von Blockcopolymeren die Anwesenheit eines funktionalen Blocks bzw. einer weiteren Behandlung des

Materials, um nachträglich eine solche Funktion selektiv in einen Block einzubringen. Durch das direkte Einbringen eines Metalls in einen oder mehrere Blöcke von Blockcopolymeren, können prinzipiell diese späteren Schritte erspart bleiben und das Blockcopolymer direkt für eine Anwendung genutzt werden. Meist gelingt eine kontrollierte und vollständige Mikrophasenseparation aufgrund der besonderen Unverträglichkeit organischer und metallorganischer Kettensegmente auf diesem Weg sogar leichter.^[89] Außerdem können solche Polymere gut als keramische Precursoren verwendet werden, ohne dass das Blockcopolymer zuvor noch mit Metallen angereichert werden müsste. Anwendungen als keramische Filme, Fasern oder Beschichtungen nach thermischer oder photochemischer Behandlung könnten Materialien mit gewünschten elektronischen oder magnetischen Eigenschaften ergeben.

Dadurch, dass Metalle eine besondere Vielfalt teils völlig verschiedener Eigenschaften in sich kombinieren, sollten herkömmliche Polymere um eine ganze Fülle an mechanischen, morphologischen und elektronischen Eigenschaften bereichert werden. Als besonderes Beispiel soll an dieser Stelle bereits das Ferrocen, der Prototyp der Metallocene, eingeführt werden. Die Rotation der beiden Cyclopentadienylringe um den Eisenkern ist fast ungehindert. Hohe Kettenflexibilität und Zugang zu löslichen Materialien sind die Folge. Da Ferrocene aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit, hohen thermischen und chemischen Stabilität und ihrem einfach anzusteuernenden Redoxverhalten bei der Erforschung und Anwendungen metallhaltiger Polymerer die tragende Rolle spielen, werden sich die nächsten Abschnitte vor allem mit dieser Verbindungsklasse befassen. Ebenfalls soll das Augenmerk auf die Einbindung dieser metallorganischen Einheit in ein Polymergerüst und den Aufbau von Blockcopolymerstrukturen gelegt werden.

5.1. Ferrocene

Ferrocen wurde 1951 zufällig von KEALEY und PAUSON bei der Reaktion von Eisen(III)chlorid mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid entdeckt, als man eigentlich Fulvalen herstellen wollte.^[100] WILKINSON und FISCHER führten Untersuchungen mittels Röntgen-Strukturanalyse durch, die die in Abb. 18 dargestellte Struktur **1** bestätigten.^[101] Für ihre Arbeiten erhielten beide 1973 den Nobelpreis.

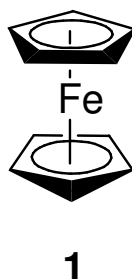


Abb.18: Struktur des Bis(cyclopentadienyl)eisens „Ferrocen“ **1**.

Seit der Entdeckung und Aufklärung der Struktur des Ferrocens haben sich sehr viele Forschungsfelder und großtechnische Anwendungen aufgetan.^{[102],[141]} Große und wichtige Aufgabengebiete, die sich mit Ferrocenen beschäftigen, sind die Generierung von elektronenreichen Liganden in der Katalyse, Ferrocensensoren und ferrocen-basierte optoelektronische Materialien. Ferrocenhaltige Polymere und Dendrimere finden bereits Anwendungen in der Bioorganik.

Die Verwendung von Ferrocenen als metalltragende Einheit hat mehrere Vorteile: Zum einen sind viele Ferrocene leicht herzustellen, kostengünstig und kommerziell erhältlich, luft-, feuchtigkeits- und thermisch stabil. Sowohl die einzigartige Geometrie als auch die Möglichkeit zur reversiblen Oxidierbarkeit (Abb. 19) des Eisenzentrums, liefern eine ganze Bandbreite an Möglichkeiten zur Steuerung von Liganden.^[101] Weiterhin kann Ferrocen selbst durch die hohe Reaktivität im Vergleich zu herkömmlichen aromatischen Verbindungen leicht modifiziert werden. So weist Ferrocen im Vergleich zu Benzol eine $3 \cdot 10^6$ -fache höhere Reaktivität in elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen auf. Schwierig stellt sich jedoch eine Reaktion mit oxidierenden Komponenten dar, da dabei das Eisen(II)zentrum oxidiert wird und die Reaktion dadurch zum Erliegen kommt.

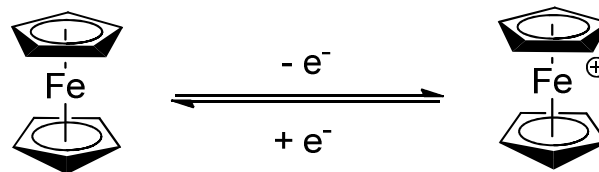


Abb. 19: Reversible Redoxreaktion des Ferrocens und des Ferrocenium-Ions.

Die Synthese von Ferrocen und vielen seiner Derivate ist heute sehr ausgereift. Dadurch, dass diese Verbindungen im Alltag eine wichtige Rolle z.B. als Additive in Verbrennungsmotor-Kraftstoffen spielen, stellen sie ein Massenprodukt dar und sind ebenfalls für andere technologische Anwendung sehr leicht zugänglich.^[103]

5.2. Meilensteine in der Geschichte metallocenhaltiger Polymerer

Das erste lösliche metallhaltige Polymer, welches lateral gebundene Ferroceneinheiten aufwies, war das Polyvinylferrocen (PVFc) **2** (Abb. 20), das 1955 durch radikalische Polymerisation erhalten wurde, jedoch erst 1970 charakterisiert werden konnte.^{[104],[105]} Das erste gut charakterisierte Polymer mit Metallocenen in der Hauptkette war hingegen das von PITTMAN 1974 synthetisierte Polyferrocenylsiloxan **4** (Abb. 20), das über eine Polykondensation dargestellt wurde.^[106] In jener Zeit waren Polykondensationen die am häufigsten verwendete Route zur Synthese übergangsmetallhaltiger Polymerer.^{[107],[108]} Da es sich dabei allerdings um sogenannte Stufenwachstumsreaktionen handelt, die eine hohe Reinheit der Monomere, eine genaue stöchiometrische Kontrolle der funktionellen Gruppen und faktisch vollständigen Umsatz der Monomerfraktionen erfordern, um hohe Polymerisationsgrade zu realisieren, war es damals nicht möglich, leistungsfähige Polymerprodukte zu erzielen.^[91]

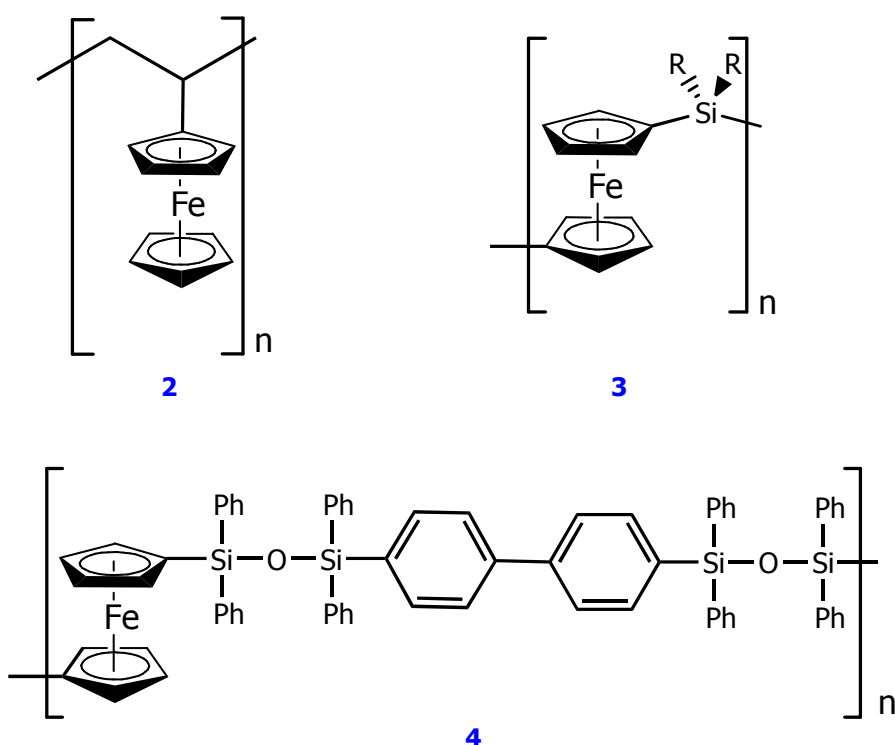


Abb. 20: Beispiele ferrocenhaltiger Polymere: Polyvinylferrocen **2**, ein Polyferrocenylsiloxan **4** und Polyferrocenylsilane **3** (R=Alkyl, Aryl).

Ein synthetischer Durchbruch gelang erst in den 1990ern, als das Polyferrocenylsilan **3** (Abb.20) über eine ringöffnende Polymerisation (ROP) aus dem zyklischen [1]Silaferrocenophan dargestellt werden konnte.^[109] Durch die Energie, welche durch den Verlust der Ringspannung in den Monomeren freigesetzt wird, verlaufen derartige Polymerisationen relativ schnell und unter Bildung hoher Molekulargewichte ($>10^5$ g/mol). Ein weiterer Fortschritt der Polymerforschung gelang in dieser Zeit durch Synthesen sternförmiger und dendritischer Materialien.^{[110],[111]} Auf diese Weise war es das erste Mal möglich, lösliche metallhaltige Polymere mit hohen Molekulargewichten und geringer Polydispersität zu erhalten. Durch die Kontrolle der Reaktion und dem Charakter einer lebenden Polymerisation war es weiterhin möglich, die Architekturen der Polymere über einen weiten Bereich zu variieren. Dies führte zu einem wachsenden Interesse an deren Eigenschaften und der gezielten Suche nach Anwendungen für solche Materialien.^{[97],[141]} Die Synthese von Polymeren mit Metalloceneinheiten ist bis heute ein prosperierendes Feld der Polymerforschung, bei der gerade die Ferrocene wegen der genannten Gründe eine wesentliche Rolle spielen. Abbildung 21 gibt zusammenfassend einen historischen Abriss der Meilensteine seit Beginn der Entwicklung metallhaltiger Polymerer wieder.

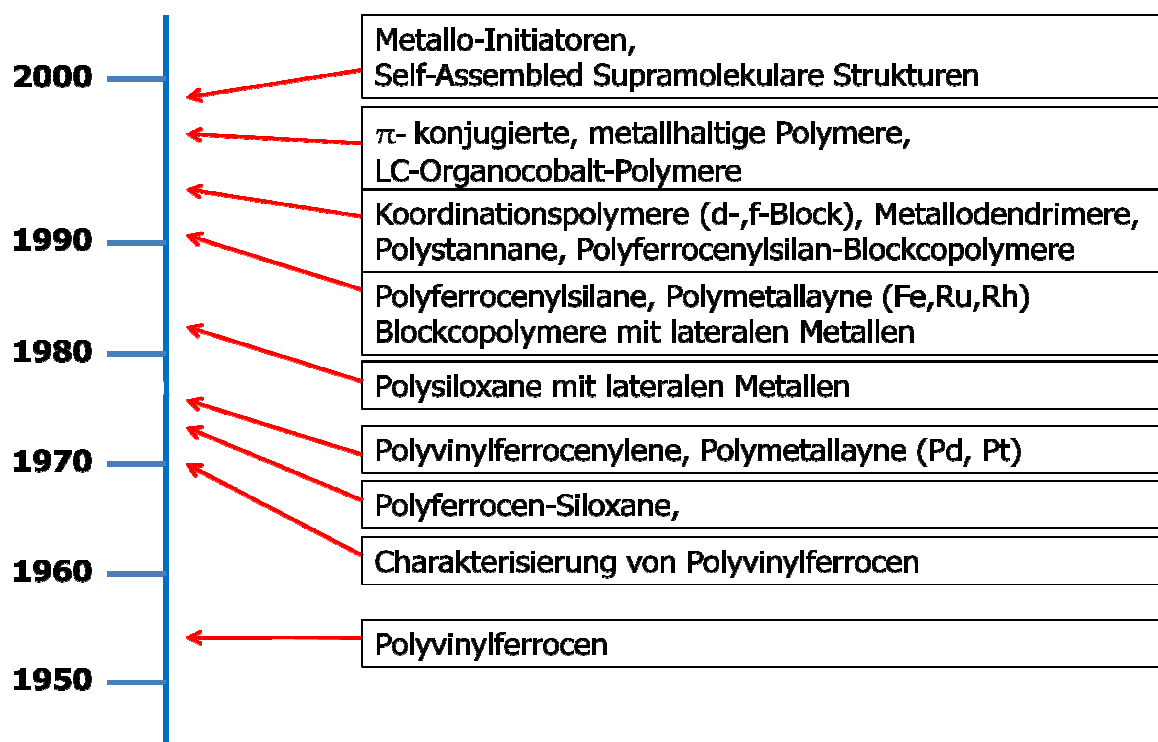


Abb. 21: Historische Übersicht wichtiger Meilensteine zur Entwicklung und Charakterisierung metallhaltiger Polymere.^[89]

5.3. Polymere mit lateral gebundenen Metalleinheiten

Polyvinylferrocen wurde 1955 bei DUPONT Inc. von ARIMOTO und HAVEN mittels radikalischer Polymerisation hergestellt.^[104] Auch die kationische Polymerisation von Vinylferrocen mit Hilfe von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren ist schon seit 1969 bekannt.^[112] Ebenso war die Copolymerisation auf diesem Wege mit Styrol möglich, wobei ein Molekulargewicht des Polyvinylferrocenanteils mit maximal 3500 g/mol erzielt werden konnte. Als Grund für das Ausbleiben höherer Molekulargewichte bei der radikalischen Polymerisation konnte von GEORGE und HAYES die Redoxaktivität des Eisen(II)zentrums im Ferrocen determiniert werden.^{[113]-[115]} Dieses kann mit dem radikalischen Ende der wachsenden Kette unter Ausbildung einer ionischen Spezies reagieren, was zum Abbruch der radikalischen Reaktion führt (siehe Abb. 22).

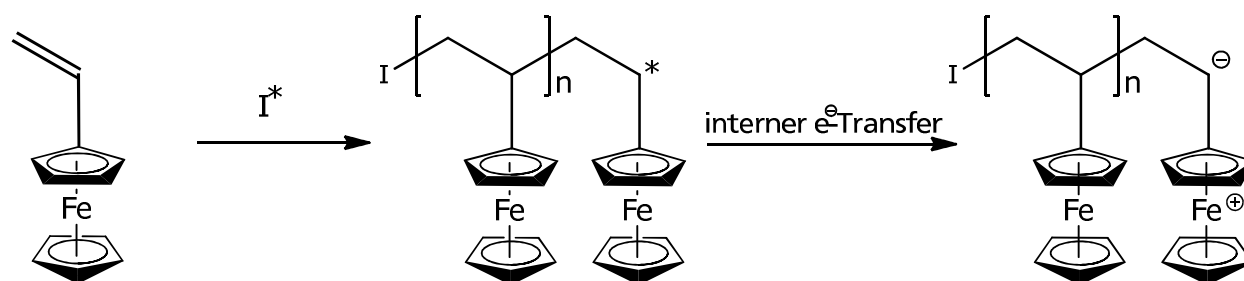


Abb. 22: Vinylferrocen wird mit einem geeigneten Initiator I^* radikalisch polymerisiert. Das radikalische Kettenende kann mit dem redoxaktiven Eisenzentrum des Ferrocens unter Ausbildung von Ladungen einen internen Elektronentransfer vollziehen. Dies führt zum Abbruch der radikalischen Wachstumsreaktion und verringert die Ausbeuten an Polyvinylferrocen.^{[113]-[115]}

Trotz dieser Probleme bei der radikalischen Polymerisation wurde Vinylferrocen mit vielen anderen Monomeren wie Styrol,^[116] Vinylacetat,^[116] N-Vinylpyrrolidon,^[117] N-Vinylcarbazol,^[118] Methylmethacrylat,^[116] Maleinsäureanhydrid,^[119] Acrylnitril^[116] und Vinylnanthracen^[120] copolymerisiert. Im Jahr 1999 wurde die Nitroxid-vermittelte radikalische Copolymerisation und Blockcopolymerisation von Styrol und Vinylferrocen veröffentlicht.^[121] Über diesen Weg wurden Blockcopolymere erhalten, die einen Anteil von bis zu 17 mol% Vinylferrocen aufwiesen.

Durch die aufgezeigten Probleme bei der radikalischen Polymerisation wurde nach anderen Synthesestrategien für PVFc gesucht. 1997 gelang es der Gruppe NUYKEN et al., eine Synthesemöglichkeit über die anionische Polymerisation zu entwickeln, obwohl dieser Weg lange Zeit als unmöglich galt.^{[122],[123]} Es wurde angenommen, dass der Ferrocensubstituent zwar α -Carbokationen, nicht aber α -Carbanionen stabilisieren kann, weswegen es nicht zum Start einer Kettenreaktion mit einem klassischen anionischen Initiator wie *n*-Butyllithium kommen sollte. NUYKEN beschrieb neben der Homopolymerisation von Vinylferrocen auch dessen sequentielle anionische Blockcopolymerisation mit Styrol, Methylmethacrylat und Propylensulfid.^{[124],[125]} Trotz des Gelingens der anionischen Polymerisation und Blockcopolymerisation konnte keine Mikrophasenseparation der erhaltenen Blockcopolymere gezeigt werden, was allerdings für eine

Anwendung solcher Materialien in den Nanowissenschaften eine Grundvoraussetzung wäre. Die bahnbrechenden Arbeiten von NUYKEN wurden weitergehend aufgenommen, um Blockcopolymere von Polyvinylferrocen mit Polyisopren^[126] und Poly(isobutylen)^{[127]-[128]} herzustellen. PVFc und deren Copolymere finden heute beispielsweise Verwendung als pH/Sulfid-Sensoren^[191] oder als Material zur Modifizierung von Spitzen in der Rasterkraftmikroskopie.^[192]

Weitere ferrocenhaltige Polymere mit lateral gebundenen Ferrocenen basierten auf Methacrylaten als Grundstruktur (Abb. 23). Verbindung **5** in Abb. 23 wurde z.B. radikalisch zu einem NLO-aktiven Polymer umgesetzt.^[129] Weiterhin waren Polymere über das ferrocenhaltige Dichlorsilan **7** durch eine klassische WURTZ-Kupplung zugänglich.^[130] Polymere mit einem anorganischen Grundgerüst konnten über polymeranaloge Umsetzungen wie z.B. durch Deprotonierung von alkylsubstituierten Polyphosphazenen mit Ferrocenen funktionalisiert werden,^[131] aber auch durch thermische ringöffnende Polymerisationen von Ferrocen-Derivaten des Phosphazens **8**.^[132] Eine weitere Synthesestrategie wurde von SCHROCK et al. berichtet.^[133] Die Umsetzung des Ferrocen-Norbonen-Monomeren **9** (Abb. 23) gelang über eine Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP) und lieferte einheitliche Polymere mit jedoch geringem Ferrocenanteil.^[143] Diese Polymerisationstechnik wurde dazu verwendet, um hybride Nanopartikel mit einer Blockcopolymer-Schalenstruktur darzustellen. Solche Systeme sollen Anwendung in biochemischer Diagnostik finden.^[143] Für die Verwendung von ferrocenhaltigen Polymeren mit flüssigkristallinen Eigenschaften wurden unter anderem ω -Ferrocenylalkyl-Diethyl-Malonate eingesetzt und die Veränderungen der Mikrophasenseparation durch Oxidation der Ferroceneinheit aufgezeigt.^[142] Medizinische Anwendungen basieren auf der Synthese wasserlöslicher Polyamide, Polyaspartamide oder funktionalisierten Oligoethylenoxide mit lateral gebundenen Ferrocenen.^[144] Die Synthesen wurden ebenfalls über Polykondensationen und anschließende polymeranaloge Umsetzungen durchgeführt. Das einzige Monomer aus Abb. 23, das über anionische lebende Polymerisation polymerisierbar, und dadurch zur Synthese von Blockcopolymeren geeignet ist, ist das Methacrylat **6**. PITTMAN et al. gelang 1977 die Synthese durch die anionische Polymerisation unter Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid als Initiator. Es konnte auch die Darstellung von Blockcopolymeren mit Styrol nachgewiesen werden.^{[134]-[137]} Leider wiesen die synthetisierten Homo- und Blockcopolymere eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung auf (PDI: 2.5-10), was für eine echte lebende, anionische Polymerisation eher unüblich ist und eine einheitliche Mikrophasenseparation verhindert.

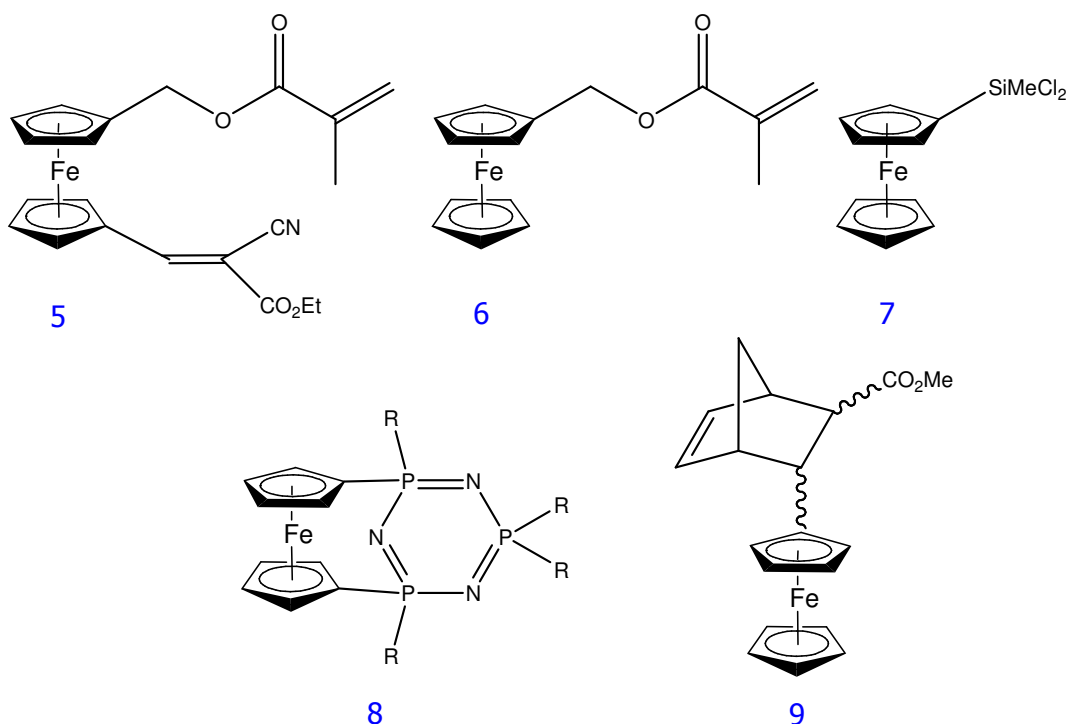


Abb. 23: Dargestellt sind Beispiele für Monomere, die zur Darstellung von Polymeren mit lateral gebundenen Ferroceneinheiten genutzt werden konnten. Das Methacrylat-Derivat **6** ist das einzige hier aufgezeigte Monomer, welches in einer anionischen lebenden Polymerisation zur Synthese von Blockcopolymeren verwendet werden konnte.^[102]

Polymere, die Ferrocen als lateral gebundene Einheit aufweisen, sind aufgrund der hohen Stabilität am besten untersucht. Es konnten viele ähnliche metallhaltige Vinylcyclopentadienyl-Komplexe als Monomere in radikalischen Polymerisationen eingesetzt werden.^{[10],[139]} Verwendete Metalle dabei waren beispielsweise Mangan, Chrom, Zirkon, Iridium, Titan, Rhodium, Palladium u.v.a. . Aufgrund der einfacheren Zugänglichkeit und höheren Stabilität von Ferrocenen, soll für andere Metallocene an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden.^{[10],[89],[98],[99]}

5.4. Polymere mit Ferrocenen in der Hauptkette

Das Polyferrocenylen ist das denkbar einfachste Polymer, bei dem Ferrocen das Rückgrat des Polymers aufbaut (Abb. 24). Die ersten Arbeiten zur Synthese erschienen im Jahr 1960 und wurden von NEUSE und ROSENBERG 1966 wieder aufgenommen. Die entstehenden Produkte konnte zwar im Zuge der damaligen Arbeiten grob charakterisiert werden,^[138] hatten aber – wie viele alternative Syntheseveruche jener Zeit via ULLMANN-Kopplungen, Lithiierungsstrategien oder GRIGNARD-Reaktionen von halogenhaltigen Ferrocen-Derivaten – gemeinsam das Merkmal, dass nur niedermolekulare, oft unlösliche Materialien erhalten werden konnten.^{[145]-[152]}

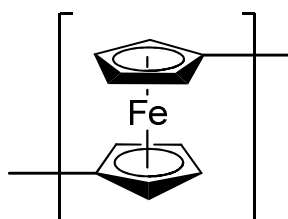


Abb. 24: Polyferrocenylen

In den darauf folgenden Arbeiten wurde die Hauptkette um eine kohlenstoff- oder phosphorhaltige Einheit erweitert. Auch diese Polymere zeigten neuartige Eigenschaften, waren jedoch zur Synthese von Blockcopolymeren aufgrund der intoleranten funktionellen Gruppen meist nicht geeignet. Eine sehr gute Übersicht über diese Arbeiten, die im Wesentlichen auf Polykondensationsstrategien beruhten, liefert der Artikel von NEUSE und ROSENBERG.^[139]

Eine Besonderheit stellen konjugierte ferrocenhaltige Polymere dar. Die ersten Umsetzungen von Ferrocenylacetylenen, die Polymere mit vollständig konjugiertem Rückgrat generierten, kamen 1982 auf.^[155] PLENIO et al. gelang es über Palladium-katalysierte SONOGASHIRA-Reaktion, das in Abb. 25 dargestellte konjugierte Polymer herzustellen und elektrochemische Studien an diesem durchzuführen.^[140] Polyferrocenylacetylen wurde bereits 1977 als keramischer Precursor verwendet.^[194]

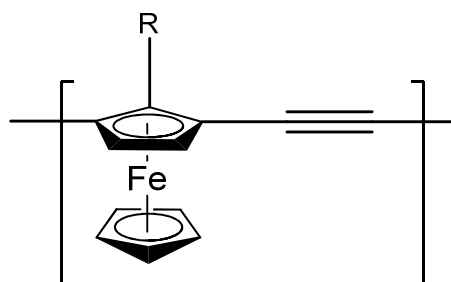


Abb. 25: Das von PLENIO et al. über SONOGASHIRA-Reaktion dargestellte konjugierte Polyferrocenylene.^[140]

Ebenfalls lösliche, konjugierte Polymere lieferten Polykondensationsreaktionen zur Synthese von Poly(1,1'-ferrocenylene-*alt-p*-oligophenylene)en mit löslichkeitsvermittelnden Alkyl-Resten in jeder Wiederholungseinheit. Es konnten auf diese Weise Polymerisationsgrade von bis zu 55 erreicht werden.^[153]

Wie zu Beginn dieses Kapitels bereits erwähnt, lieferten die Arbeiten von MANNERS zu ringgespannten [1]Silaferrocenophanen (Abb. 26) bahnbrechende Neuerungen.^[89] Dadurch, dass die Cyclopentadienylringe in diesen Verbindungen nicht parallel zueinander sind, kommt es zu einem zusätzlichen energetischen Beitrag bei der ringöffnenden Polymerisation.^[154] Durch anionische ringöffnende Polymerisationen (ROP) konnten auf diese Weise lösliche ferrocenhaltige Polymere mit hohen Molekulargewichten und geringer Polydispersität erhalten werden (Abb. 26). In Abhängigkeit von den Substituenten am Silizium können Polyferrocenylsilane (PFS) semikristallin –wie z.B. bei Poly(ferrocenyldimethylsilan)– oder amorph sein.^[156] PFS stellt das am besten untersuchte metallhaltige Polymer dar, welches Ferroceneinheiten in der Hauptkette aufweist. Viele interessante Eigenschaften resultieren aus der Anwesenheit des Metallzentrums. Die Anwendungen der Homopolymere sowie die Möglichkeiten zur Darstellung der Blockcopolymere als funktionelle Nanomaterialien sind heute bereits sehr vielfältig, aber noch lange nicht erschöpft.^{[4],[89],[157]-[171]}

Die Synthesen der Polyferrocenylsilane und vieler Blockcopolymerer wurde meist über die ringöffnende anionische Polymerisation durchgeführt, da über diesen Weg die einheitlichsten Produkte generiert werden konnten. Wie in Kapitel 4 herausgearbeitet wurde, ist für eine Mikrophasenseparation die Einheitlichkeit der Blocklängen von immenser Wichtigkeit, damit das Material eine durchgehende, einheitliche Morphologie aufweisen kann. Das Syntheschema ist in Abb. 26 beispielhaft wiedergegeben. Man benötigt neben inerten Bedingungen ein polares Lösungsmittel und einen metallorganischen Initiator für die Polymerisation. Auf die Polymerisationstechniken und -bedingungen wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

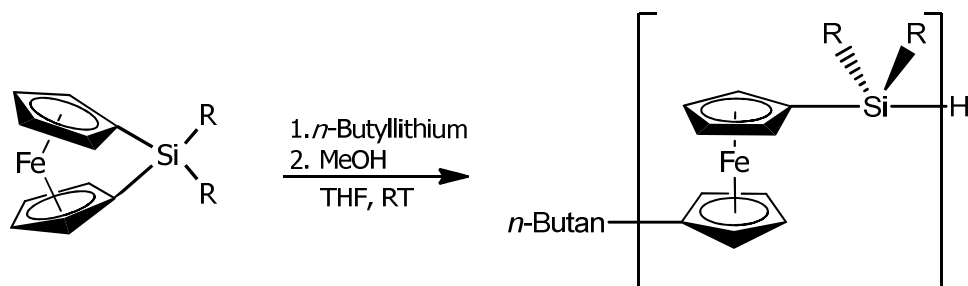


Abb. 26: Das von MANNERS entdeckte [1]Silaferrocenophan, das über ROP zu Polyferrocenylsilan umgesetzt werden kann. Die Reste am Silizium können Alkylketten oder aromatische Systeme darstellen. Für die ringöffnende anionische Polymerisation wird ein metallorganischer Initiator wie *n*-Butyllithium und ein polares Lösungsmittel verwendet.^[89]

Die Synthesen zu Di- und Triblockcopolymeren mit vielen anderen Monomeren ist mittlerweile sehr erfolgreich durchgeführt worden.^[4] Es sind beispielsweise Blockcopolymeren von PFS mit PS,^{[172],[181],[182]} Poly(dimethylsiloxan)en,^{[172], [176],[177],[186]} PI,^{[173]-[175]} Polymethylvinylsiloxan,^[178] Poly(γ -Benzyl-L-Glutamat),^[179] Polyferrocenylphosphin,^[180] PMMA,^[169] Polysilanen,^[183] P2VP,^{[184],[185]} Polylactiden,^[187] Poly(2,5-di(2'-ethylhexyl-oxy)-1,4-phenyl-vinylen),^[188] PEO,^[202] Poly(dimethylaminoethylmethacrylat),^[203] Polyphosphazenen^[204] u.v.a. bekannt und auch hinreichend charakterisiert worden. Aufgrund der recht aufwendigen Synthesetechnik und limitierenden Faktoren bei der Polymerisation sind allerdings für die wenigsten dieser Systeme vollständige Phasendiagramme aufgestellt worden.

Das wegen seiner großen Vorteile bei der anionischen ROP und der einfachen Möglichkeit zur Darstellung von Blockcopolymeren am besten charakterisierte Polyferrocenylsilan wurde ebenfalls bereits mehrfach als keramischer Precursor eingesetzt. Das Homopolymer wies dabei nach Pyrolyse ferromagnetische Eisenkristallite in einer Matrix aus Kohlenstoff, Siliziumcarbid und Siliziumnitrid auf.^{[195]-[201]}

Für viele Anwendungen, gerade im Bereich hybrider Nanomaterialien, hat sich eine Verzweigung in Form dendritischer oder hyperververzweigter Strukturen oder eine nachträgliche Vernetzung der synthetisierten Blockcopolymeren als vorteilhaft erwiesen. Entweder geht man bei solchen Ansätzen von multifunktionellen Monomerbausteinen, Initiatoren oder Kopplungsreagenzien aus, oder man verzweigt die linearen Blockcopolymeren über vorhandene funktionelle Gruppen im Nachhinein.^{[189],[190]} Ein Beispiel für die nachträgliche Verzweigung zur Stabilisierung erhaltener Strukturen bietet Abb. 27^{[174],[175]}: Es wurde ein lineares Blockcopolymer bestehend aus Polyisopren und Poly(ferrocenyldimethylsilan) synthetisiert und die Doppelbindungen des Polyisopren-Blocks im Nachhinein mit einem bifunktionellen Siloxan vernetzt, um die Zylinderstruktur des PFS zu stabilisieren. An diesem System konnten zum einen elektrochemische Studien durchgeführt werden, als auch weiterhin Metallpartikel in die Schalenstruktur eingebracht werden. Eine Vernetzung der Polyisopren-Einheiten brachte dabei eine deutliche Optimierung des Materials hinsichtlich der Stabilität und der anschließenden Verarbeitbarkeit mit sich.

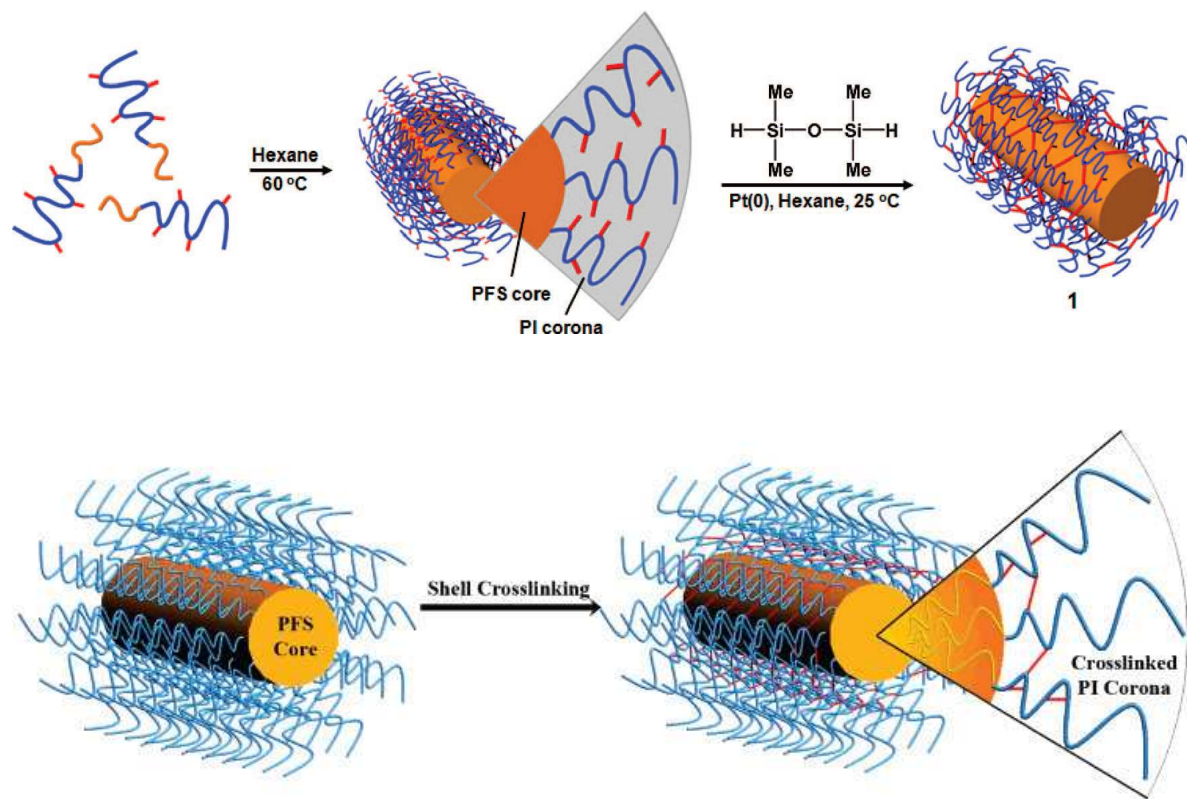


Abb.27: Beispiel für eine nachträgliche Vernetzung eines linearen Blockcopolymers bestehend aus Polyisopren und Poly(ferrocenyldimethylsilan) zur Stabilisierung der erhaltenen Struktur. Die Quervernetzung findet mittels eines bifunktionellen Siloxans statt.^{[174],[175]}

Hyperverzweigte PFS-Systeme konnten zur Darstellung von Keramiken mit α -Eisen(III)oxid verwendet werden.^{[199],[205],[206]} Wenn die Pyrolyse von PFS in mesoporösen Siliziumverbindungen stattfindet, so lässt sich die Einheitlichkeit der keramischen Partikel und deren Größe gezielt steuern.^{[207],[208]} Die sphärischen Strukturen der zugrundeliegenden Blockcopolymermorphologien können sich auch unter bestimmten Bedingungen in den keramischen Partikeln wiederfinden.^[209] Blockcopolymere von PFS mit hochgeordneten Strukturen wurden als Template für die Dessinierung mit Metallen wie Silber oder Gold^{[210],[211]} und als photonische Materialien eingesetzt.^{[212]-[215]} Ebenfalls konnten aus den Blockcopolymeren Kohlenstoffnanoröhren mit verschiedenen Durchmessern und katalytisch sehr aktiven Eisenpartikeln hergestellt werden.^[216] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die bisher entwickelten Synthesestrategien metallhaltiger Polymerer und Blockcopolymerer zu äußerst interessanten Materialien mit gänzlich neuartigen Anwendungen in der Nicht-linearen Optik, Biologie und Biochemie und den Nanowissenschaften geführt haben. Bei den letztgenannten findet sich eine Verwendung als elektrisch leitfähiges oder halbleitendes, aber auch photonisch leitfähiges Material vor allem bedingt durch die reversible Oxidierbarkeit der Metallzentren. Die mikrophasenseparierten Strukturen können als Template oder nach Pyrolyse als neuartige Keramiken Anwendung finden. Obwohl die bis hierhin dargestellten

Materialien bereits vielzähligen Nutzen innerhalb der Nanowissenschaften bringen, gilt es dennoch viele Hürden von der Generierung und Charakterisierung der Monomere bis hin zu den Polymeren und Blockcopolymeren zu überwinden. Oft ist die unzureichende Stabilität der behandelten Monomere und der metalltragenden Polymere selbst vor und nach einer Oxidation ein nicht zu unterschätzendes Hindernis. Auch wenn die Zahl der Publikationen in diesem Bereich in den letzten Jahren exponentiell zugenommen hat, so steckt dieser für die Zukunft so immens wichtige Forschungsbereich eigentlich noch in den Kinderschuhen.

6. Synthese von Blockcopolymeren

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln das immense Potential von Blockcopolymeren in der aktuellen Forschung der Nanowissenschaften und die physikalischen Grundzüge der Selbstanordnung beschrieben wurden, soll in diesem Kapitel näher darauf eingegangen werden, wie sich derartige Polymerstrukturen synthetisch aufbauen lassen.

Zur Synthese von wohldefinierten Blockcopolymeren werden in der Regel lebende Polymerisationen, oder zumindest kontrollierte, „quasi-lebende“ Kettenwachstumspolymerisationen eingesetzt. Der Terminus „lebend“ bedeutet an dieser Stelle, dass die aktive Polymerkette über einen längeren Zeitraum stabil ist und durch Zugabe weiteren Monomers die Polymerisation fortgesetzt werden kann. In den meisten Fällen ist die Geschwindigkeit der Propagation langsam im Vergleich zur Initiierungsgeschwindigkeit.^[218] All diesen Polymerisationsmethoden ist gemein, dass die zu verwendenden Monomere, Lösungsmittel, Initiatoren oder Kopplungsreagenzien keine Verunreinigungen aufweisen dürfen, was andernfalls zu Abbruch- oder Übertragungsreaktionen führen würde. Solche Nebenreaktionen dürfen auf der Zeitskala der Polymerisation keine Rolle spielen. Dennoch kann es trotz aufgereinigter Monomere und absolutierter Lösungsmittel zu ungewünschten Nebenreaktionen kommen, die die Einheitlichkeit der Produkte verringern.

Zur Synthese eines AB-Diblockcopolymers gibt es prinzipiell zwei Routen: die sequentielle Monomerzugabe, bei der zuerst das Monomer A reagiert und zu den lebenden A-Ketten das Monomer B hinzugegeben wird. Als alternative Methode bietet sich die nachträgliche Kopplung zweier verschiedener Polymerketten an.^[217] Bei der ersten Methode ist prinzipiell darauf zu achten, dass die lebenden Kettenenden in der Lage sind, das andere Monomer effektiv zu initiieren, und dass bei Zugabe des Monomers B kein Monomer A mehr vorhanden ist. Nur unter diesen Bedingungen ist eine genaue Kontrolle über das Molekulargewicht sowie die konstitutionelle Einheitlichkeit gegeben.^[219] Jede Zugabe neuer Monomere oder für die Polymerisation notwendiger Reagenzien führt unweigerlich zu Abbruchreaktionen einiger weniger oder schlimmstenfalls aller aktiver Polymerketten und somit zu einer Molekulargewichtsverbreiterung oder Abbruch der Polymerisation.

Heute gibt es eine Vielzahl an Methoden zum Aufbau von Blockcopolymerstrukturen:

- die Anionische Polymerisation vinylierischer Verbindungen
- die Carbokationische Polymerisation
- die quasi-lebende Radikalische Polymerisationen
- die lebende Übergangsmetall-katalysierte Alkenpolymerisation
- die lebende Ringöffnende Polymerisation heterozyklischer Monomere
- die lebende Ringöffnungsmetathese-Polymerisation

Die älteste und heute noch gängigste Methode zur Synthese von Blockcopolymeren ist die anionische Polymerisation. Sie wurde 1910 von ZIEGLER und SCHLENK entdeckt, jedoch erst vierzig Jahre später in den bahnbrechenden Arbeiten mit vinylischen Monomeren von SZWARC als eine lebende Polymerisation definiert.^{[220],[221]} Erst weitere 20 Jahre später wurde die lebende kationische Polymerisation an Vinylethern und Isobuten entdeckt.^{[222]-[224]} Heute lässt sich an der Zahl der erschienenen Publikationen bemessen, dass beide Methoden etwa einen ähnlich hohen Stellenwert besitzen. Die kationische Strategie weist eine relativ große funktionelle Gruppentoleranz im Vergleich zur anionischen Polymerisation auf. Das wesentliche Problem bei der kationischen Methode ist jedoch, dass es kein universelles Initiatorsystem gibt und dieses meist aus mehreren Komponenten besteht. Ebenfalls sind die Mechanismen im Vergleich zur anionischen Polymerisation noch nicht annähernd so gut und ausführlich untersucht.^[219] Für viele Monomere stellt die kationische Polymerisation jedoch die einzige Möglichkeit zur Umsetzung dar. Kationische und anionische Polymerisationsmethoden können auch miteinander kombiniert werden, um besondere Polymerstrukturen zu erhalten.^[225]

Neben den klassischen lebenden Polymerisationen gibt es mehrere radikalisch kontrollierte Methoden. Unter gewissen Voraussetzungen, meist durch reversible Übertragung einer bestimmten Gruppe auf ein Metallzentrum oder auf ein Transferreagenz, können die radikalischen Abbruchreaktionen auf der Zeitskala der Polymerisation weitestgehend unterdrückt werden. Man spricht auch davon, dass das reaktive Kettenende in einen „schlafenden“ Zustand übergeht. Es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den wachsenden Ketten und – je nach Polymerisationsmethode – den „schlafenden“ Spezies.^{[226]-[228]} Man unterscheidet bei den heute gängigsten Methoden zwischen der Atom-Transfer-Radikalischen-Polymerisation (ATRP),^{[229],[230]} der Nitroxid-vermittelten-Radikalischen-Polymerisation (NMP)^{[231],[232]} und dem Reversiblen-Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Prozess (RAFT-Prozess).^{[233]-[235]} Ein im Vergleich recht neues Forschungsgebiet ist die lebende Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation zur Synthese von Blockcopolymeren bestehend aus Poly(α -olefinen). Im Vordergrund bei diesen Bestrebungen stehen die Eigenschaften des Materials, meist in Form thermoplastischer Elastomere.^{[236],[237]} Die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation hingegen wird heute dazu eingesetzt, um Cycloolefine wie z.B. Dicyclopentadien, Norbornen oder Cycloocten zu ungesättigten Polymeren umzusetzen. In vielen Fällen kann auch diese Methode als eine „lebende“ Polymerisation bezeichnet werden. Die Synthese vieler Blockcopolymerer ist auf diesem Weg möglich.^{[238]-[242]} Die verschiedenen Methoden lassen sich durch geschicktes Endfunktionalisieren der Polymerketten oder über direkte Kopplungsmethoden sehr gut miteinander kombinieren. Beispielsweise ist die ROMP mit anderen „lebenden oder schlafenden“ Polymeren, erhalten aus der anionischen Polymerisation,^[243] der ATRP^[244] oder dem RAFT-Prozess, kombinierbar.^[245]

Aufgrund der großen Kombinationsmöglichkeit von polaren und unpolaren Monomeren bei der Synthese von z.B. amphiphilen Blockcopolymeren und der hohen Reinheit der erhaltenen Produkte soll im Folgenden auf die anionische Polymerisation eingegangen werden. Für eine detaillierte Beschreibung der anderen Techniken sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

6.1. Initiatoren der anionischen Polymerisation

Erste mechanistische Untersuchungen zur Initiierung anionischer Polymerisationen fanden an Systemen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak statt.^[94] Da diese Vorgehensweise aber nur eine schlechte Reaktionskontrolle und funktionelle Gruppentoleranz bietet, wird diese Methode heute nicht mehr angewendet. Die reinen Alkalimetalle werden heute durch metallorganische Initiatoren wie z.B. Alkalialkyle, -aryle, -amide, -alkoholate oder GRIGNARD-Verbindungen ersetzt. Besonders Lithiumorganyle, die Standardinitiatoren, sind leicht herzustellen und kommerziell erhältlich. Die Kohlenstoff-Lithium-Bindung weist dabei sowohl kovalenten als auch ionischen Charakter auf. Durch das Vorhandensein von energetisch niedrig liegenden, unbesetzten p-Orbitalen weisen derartige Verbindungen den Charakter von Elektronenmangelverbindungen auf.^{[246],[247]} Ein weiterer Vorteil dieser Initiatoren ist die gute Löslichkeit in gängigen unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Cyclohexan und Diethylether. Der nukleophile Angriff des metallorganischen Initiators an ein polareres Lösungsmittelmolekül (wie z.B. Tetrahydrofuran) lässt sich unterbinden, indem die Polymerisation bei tiefen Temperaturen durchgeführt wird.^[248] Es gilt somit in der Praxis, die Stabilität von Monomeren, Initiator und Lösungsmittel aufeinander abzustimmen. Man unterscheidet des Weiteren verschiedene Arten von Initiatoren. Exemplarisch sollen die Funktionsweisen von monofunktionellen und bifunktionellen Initiatoren dargestellt werden. Es gibt weiterhin auch höher funktionalisierte Initiatoren, deren Funktionsweise sich im Wesentlichen aber nicht von den hier dargestellten unterscheidet.

Monofunktionelle Initiatoren, zu denen die oben beschriebenen Alkylolithiumverbindungen gehören, sowie auch nukleophile Alkoxide oder Enolate, starten einseitig wachsende Ketten (Abb. 28). Man spricht dabei auch von Basenaddition.

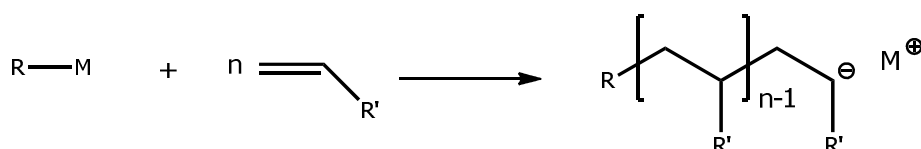


Abb. 28: Allgemeines Reaktionsschema einer anionischen Polymerisation vinylicher Monomere unter Verwendung eines metallorganischen Initiators (R =Alkyl, R' =Aryl, Alkenyl u.v.a.).

Bifunktionelle Initiatoren erzeugen zweiseitig wachsende Ketten und durchlaufen bei ihrer Bildung das Stadium eines Radikalanions. Als wichtige Beispiele sind das Natrium-Naphthalid, das Kalium-Naphthalid und das Lithium-Naphthalid zu nennen. Durch einen Einelektronentransfer (Single-Electron-Transfer, SET) des Alkalimetalls in ein π^* -Orbital des Naphthalins entsteht ein Radikalanion des Naphthalins, welches durch erneuten SET auf ein Monomer ein Monomerradikalanion bildet. Zwei Monomerradikalanionen dimerisieren anschließend zu einem Dianion und starten die Polymerisation in zwei Richtungen der Kette (siehe Abb. 29).

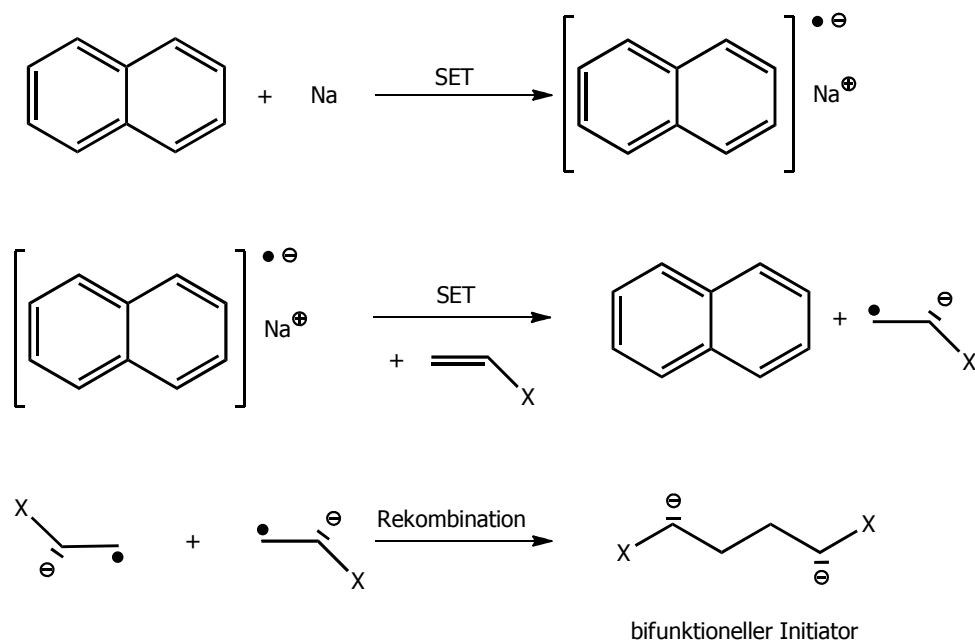
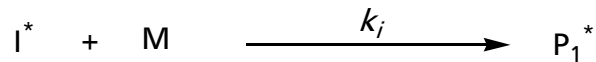


Abb. 29: Reaktionsschema zur Bildung des bifunktionellen Initiators für eine anionische Polymerisation ausgehend von Natrium und Naphthalin. Im zweiten Schritt erfolgt ein Einelektronentransfer (SET) auf ein vinylnisches Monomer, so dass es zur Bildung eines Radikalanions kommt. Die Radikalanionen dimerisieren anschließend und starten mit vinylnischen Monomeren die Polymerisation in zwei Richtungen der Kette. X bezeichnet eine funktionelle Gruppe, die in der Lage ist, eine negative Ladung in α -Position zu stabilisieren.

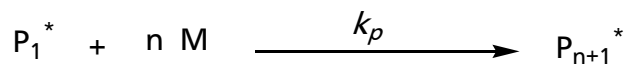
6.2. Kinetik der anionischen Polymerisation

Wie bei anderen Kettenwachstumspolymerisationen berücksichtigt man bei der anionischen Polymerisation die vier Teilschritte Initiierung, Kettenwachstum, Kettenabbruch und Kettenübertragung (Abb.30):

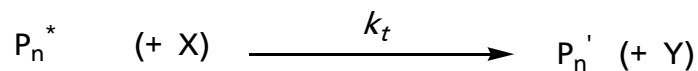
Initiierung:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch:



Kettenübertragung:

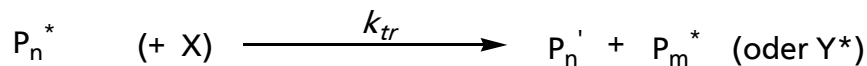


Abb. 30: Dargestellt sind die vier Teilschritte zur kinetischen Beschreibung der anionischen Polymerisation. I^* bezeichnet hierbei den aktiven Initiator, M das Monomer, P^* und P' die aktive bzw. terminierte Polymerkette, X ein Abbruchreagenz bzw. einen Kettenüberträger, Y das Abbruchprodukt und Y^* ein aus der Kettenübertragung entstandenes, neues aktives Reagenz, welches z.B. wieder als Initiator für eine neue Polymerkette zu Verfügung steht. Bei k_i , k_p , k_t und k_{tr} handelt es sich um die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Teilreaktionen.

Viele anionische Polymerisationen genügen den definierten Ansprüchen, um als „lebend“ bezeichnet zu werden: Auf eine sehr schnelle Startreaktion erfolgt ein Kettenwachstum ohne Abbruch- und Übertragungsreaktionen, d.h. ohne Terminierung der individuellen Kettenträger. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist somit durch die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion gegeben, die wiederum 1.Ordnung in Bezug auf die Konzentration an Makroionen und Monomere ist.^{[249]-[251]}

Man erhält durch Integration und der Annahme, dass die Konzentration der wachsenden Ketten gleich der Konzentration des aktiven Initiators ist, folgenden Ausdruck:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [I]_0 t$$

Trägt man $\ln([M]_0/[M])$ gegen t auf, so erhält man bei einer ideal verlaufenden lebenden Polymerisation eine Gerade mit der Steigung $k_p[I]_0$. Eine solche Auftragung wird in Abbildung 31 dargestellt. Da $[I]_0$ bekannt ist, lässt sich aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante k_p ermitteln.

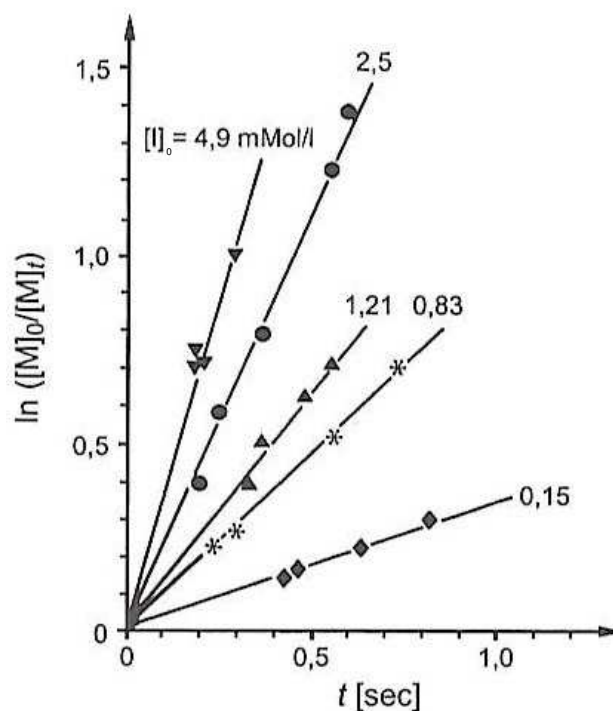


Abb. 31: Zeit-Umsatz-Kurve für die lebende anionische Polymerisation von Styrol in THF.^[252]

Wie aus Abbildung 31 hervorgeht, bewirkt eine hohe Konzentration des Initiators einen schnellen Umsatz des Monomers. Der Umsatz und der Polymerisationsgrad wachsen linear mit der Reaktionszeit, woraus folgt, dass je höher die Initiatorkonzentration ist, desto rascher erfolgt die Polymerisation und desto niedriger ist der Polymerisationsgrad. Dieses ideale Verhalten lebender Polymerisationen trifft auf viele kommerziell erhältliche Monomere – wie z.B. Styrol, Butadien oder Isopren – zu. Die Kurven können aber gerade bei polareren Monomeren von den hier idealisiert dargestellten stark abweichen.

6.3. Molekulargewichtsverteilung

FLORY konnte zeigen, dass es sich bei der Molekulargewichtsverteilung einer „lebenden“ Polymerisation um eine POISSON-Verteilung handelt,^[253] während bei anderen Polymerisationsreaktionen die wahrscheinlichste Verteilung (SCHULZ-FLORY-Verteilung) gefunden wird (Abb. 32). Die Uneinheitlichkeit bzw. der Polydispersitätsindex (Gln. 6.3.0) beschreibt, wie unterschiedlich lang die Polymerketten sind.

$$U = PDI - 1 = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{P_n - 1}{P_n^2} \quad (\text{Gln 6.3.0})$$

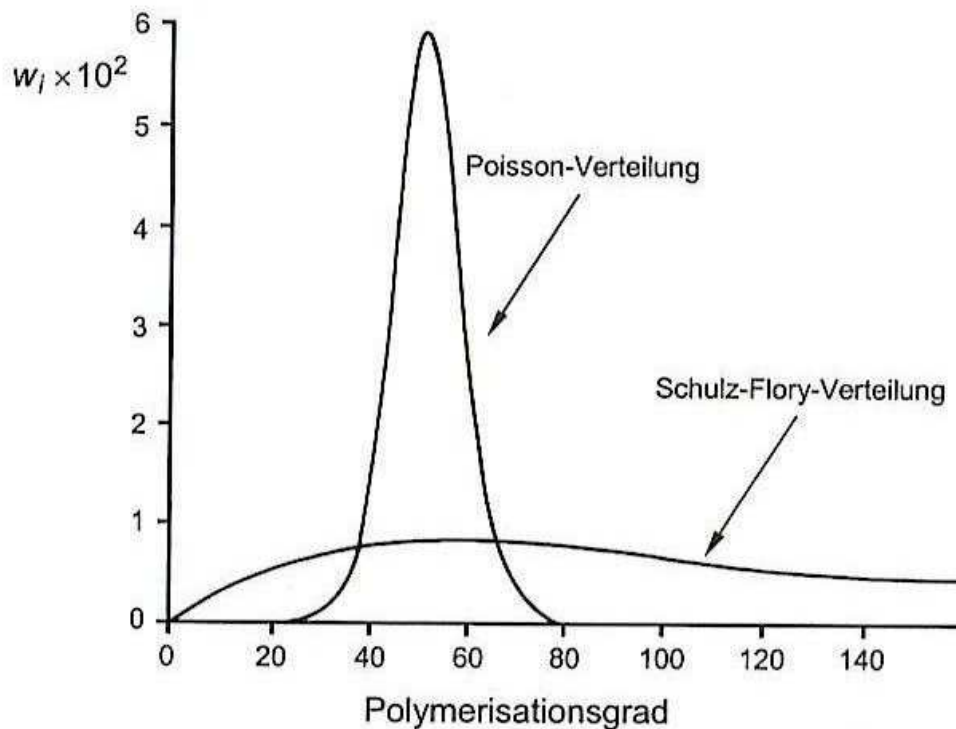


Abb. 32: POISSON-Verteilung und die wahrscheinlichste Verteilung (SCHULZ-FLORY-Verteilung), dargestellt für die kinetische Kettenlänge $\nu = 50$.^[253]

6.4. Einfluss der Ionensolvatation auf die Kinetik

Die Untersuchungen von SZWARC zur anionischen Polymerisation von Styrol zeigten starke Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel.^[219] Styrol kann sowohl in einem polaren Lösungsmittel wie THF oder in unpolaren Kohlenwasserstoffen polymerisiert werden.^{[220],[221],[254],[255]} Noch viel weitreichendere, die Mikrostruktur betreffende Befunde lieferten Untersuchungen zur Polymerisation von konjugierten Dien.^{[256]-[258]} In polaren Lösungsmitteln ist die Polymerisation dieser Monomere sehr schnell, in unpolaren hingegen sehr langsam. Die Geschwindigkeit der Polymerisation hängt dabei mit der Solvatisierung und Aggregation der vorhandenen Carbanionen und Gegenionen zusammen.^{[259],[260]} Die Polarität des Lösungsmittels, in dem das Anion hergestellt und verwendet wird, die intermolekularen ionischen Wechselwirkungen und die Größe der Metall-Gegenionen bestimmen die Struktur des reagierenden Anions und somit auch die der wachsenden Kette. Eine Stabilisierung der Carbanionen führt zur Aggregatbildung, die wiederum von der Ladungsdichte, dem interionischen Abstand, der dielektrischen Konstante und den Donoreigenschaften des Lösungsmittels abhängig ist. Außerdem liegen die aggregierten Ionen in einem dynamischen Gleichgewicht mit den nichtaggregierten Ionen vor. Dieses komplexe Zusammenspiel wird in Abb. 33 durch die von FUOSS und WINSTEIN aufgestellten Gleichgewichte verallgemeinert dargestellt.^{[261]-[263]}

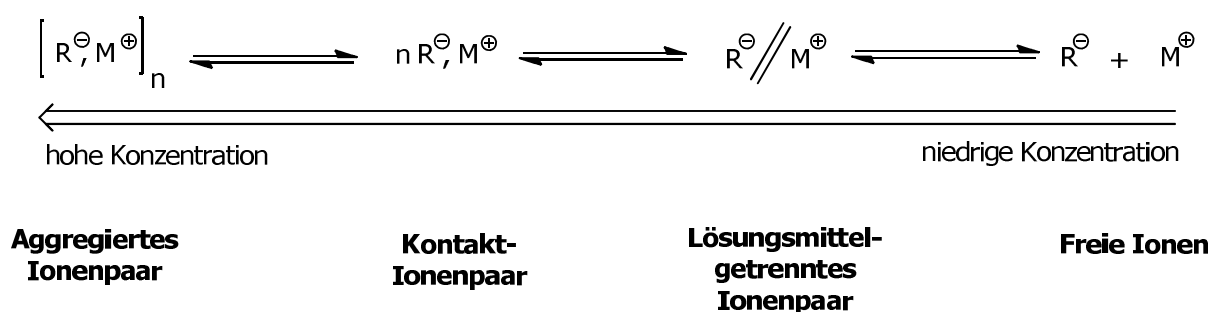


Abb. 33: FUOSS-WINSTEIN-Darstellung der möglichen Anionenpaare in einem polaren Lösungsmittel.^[261]

In Abhängigkeit von der Ionenkonzentration liegen entweder Lösungsmittel-getrennte Ionenpaare oder freie Ionen vor, die im Vergleich zu den Kontaktionenpaaren eine viel höhere Reaktivität aufweisen. Letztlich ist das Kontaktionenpaar die dominierende Spezies, während über die oben dargestellten Gleichgewichte eine weitere Verringerung des Ionenkontakts zu einer sofortigen Reaktion führt. Die Lage des Gleichgewichts hängt von der Polarität des Lösungsmittels und von der Konzentration der verwendeten Ionenpaare ab. Niedrige Temperaturen begünstigen durch die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante die Bildung von Lösungsmittel-getrennten Ionenpaaren. Das Gleiche gilt für die wachsende Polymerkette. Die Beteiligung freier Ionen während des Kettenwachstums kann durch die Zugabe gelöster Salze gesteuert bzw. unterdrückt werden. Bei der Polymerisationskinetik ist darauf zu achten, dass die Geschwindigkeitskonstante für das Lösungsmittel-getrennte Ionenpaar unabhängig vom Lösungsmittel ist, während sie für das

Kontaktionenpaar starke Abhängigkeiten zeigt, die auf Assoziatbildungen zurückzuführen sind; k_p ist daher ein Mittelwert, der sich aus den Geschwindigkeitskonstanten des Kontaktionenpaars und des freien Anions zusammensetzt.

6.5. Anionisch polymerisierbare Monomere

Verschiedene α -Olefine, die eine elektronenziehende bzw. eine elektronenstabilisierende Gruppe tragen, können anionisch polymerisiert werden. Monomere, die eine funktionelle Gruppe mit aciden Protonen tragen, können zur sofortigen Abbruchreaktion mit dem Initiatorsystem führen, falls diese Säure-Base-Reaktion auf der Zeitskala der Initiierung und Propagation eine Rolle spielt. Derartige Gruppen müssen meistens zunächst geschützt werden und können im Nachhinein polymeranalog wieder entschützt werden.^{[264]-[266]}

Reine Kohlenwasserstoffe wie Diene und Styrole, polare vinylische Monomere wie Vinylpyridine, (Meth)Acrylate, Vinylketone, Acrylnitrile und zyklische Monomere wie Oxirane, Lactone, Carbonate und Siloxane konnten mit den zuvor dargestellten Initiatoren zu den entsprechenden Polymeren umgesetzt werden. Einige der wichtigsten Monomerklassen sind in Abb. 34 dargestellt. Eine detailliertere Übersicht der verwendbaren Monomere bietet das Buch von MORTON.^[267] Auf einige Monomere und die Bedingungen zu deren Polymerisation soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

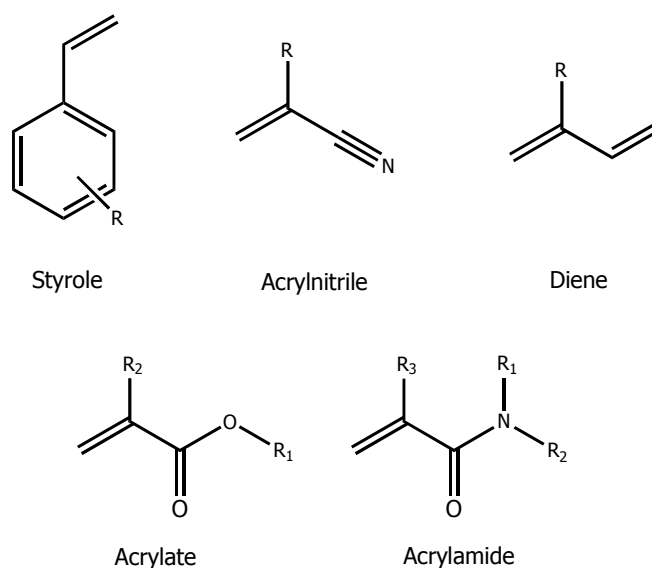


Abb. 34: Einige Monomere, die für die anionische Polymerisation geeignet sind.^[219]

6.5.1 Die anionische Polymerisation von Styrol

Die anionische Polymerisation von Styrol ist aufgrund ihrer frühen Entdeckung und industriellen Relevanz sehr gut untersucht. Das Monomer wird in einem unpolaren Lösungsmittel wie z.B. Cyclohexan mit einer Alkylolithium-Verbindung umgesetzt. Untersuchungen von BYWATER und WOLFOLD haben ergeben, dass die Reaktionsordnung 0.5 beträgt. Daraus lässt sich schließen, dass in unpolaren Lösungsmitteln die wachsende Polystyryllithium-Kette in Form eines weniger reaktiven Dimers vorliegt. Durch eine äquimolare Zugabe – bezüglich der lebenden Ketten – von THF oder einem guten Liganden für Lithiumionen wie z.B. TMEDA kann die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöht werden.^{[268],[269]} Jedoch muss darauf geachtet werden, dass durch die starke Zunahme der Reaktivität diverse Nebenreaktionen der Lithiumorganyle mit THF stattfinden können.^[248] Die Reaktionsgleichung und die Bedingungen für die Polymerisation sind in Abb. 35 aufgezeigt.

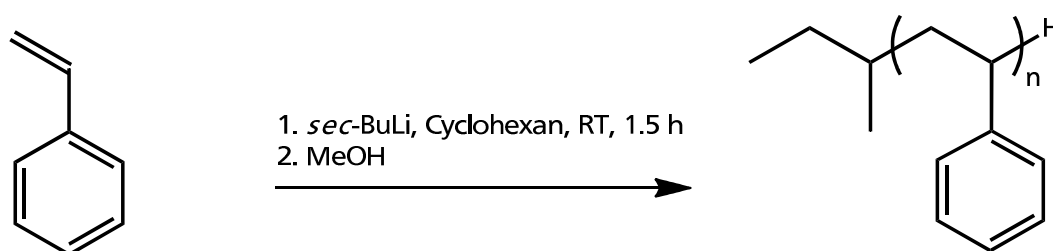


Abb. 35: Bedingungen zur Polymerisation von Styrol.

6.5.2 Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat

Die Initiierung von Alkylmethacrylaten mit klassischen Alkylolithium-Initiatoren führt meist zu Nebenreaktionen und liefert – wenn überhaupt – Polymere mit sehr breiter Molekulargewichtsverteilung.^{[271]-[278]} Eine kontrollierte Polymerisation findet nur in polaren Lösungsmitteln und tiefen Temperaturen ($< -60\text{ }^{\circ}\text{C}$) statt, da es sonst – wie im Weiteren beschrieben wird – zu ungewünschten Nebenreaktionen während des Kettenwachstums kommt. Außerdem werden besondere Ansprüche an den Initiator gestellt. Untersuchungen ergaben, dass die Hauptprobleme für das nichtideale Verhalten auf zwei wesentliche Punkte zurückzuführen sind: Die Nebenreaktionen kommen durch den direkten Angriff des Initiators oder der lebenden Kette an die Carbonylgruppe des Monomers oder der Polymerketten zu Stande. Der Fall, dass die aktive Kette mit sich selbst reagiert, ist unter dem Begriff „Backbiting“ bekannt. Die beiden auftretenden Nebenreaktionen werden in Abb. 36 dargestellt.^{[272],[274],[279]} Der zweite Punkt, der zu den Problemen bei der Polymerisation führt, ist die Tatsache, dass die Kettenenden mit den Lithiumionen in einer Esterenolat-Struktur aggregiert vorliegen und die Reaktion dadurch nicht mehr als kontrolliert angesehen werden kann.

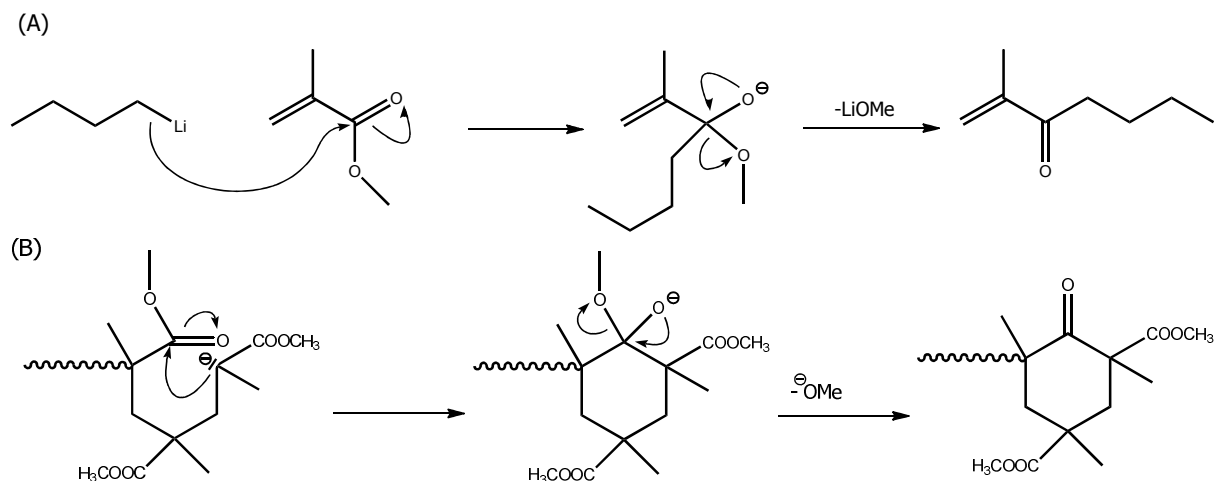


Abb. 36: Eine Problematik, die es bei der Polymerisation von MMA zu überwinden gilt, ist die Reaktion des Initiators (hier *n*-Butyllithium) oder des aktiven Kettenendes mit der Carbonylgruppe des Monomers (A). Des Weiteren ist das aktive Kettenende in der Lage, mit sich selbst unter Bildung eines stabilen Sechsrings zu reagieren, wodurch die Polymerisation ebenfalls zum Erliegen kommt.^[219]

Die ungewünschte Reaktion des Initiators mit der Carbonylfunktion lässt sich durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Initiatoren mit stabilisierten Carbanionen oder GRIGNARD-Initiatoren verhindern.^{[280]-[283]} Der heute gängigste Initiator zur anionischen Polymerisation von MMA ist 1,1'-Diphenylhexyllithium (DPHLi), das relativ einfach durch Addition von *n*-Butyllithium an 1,1'-Diphenylethen synthetisiert werden kann (Abb. 37).

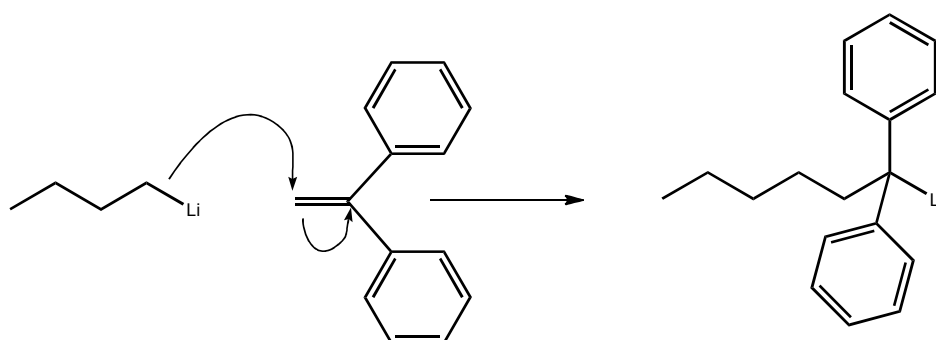


Abb. 37: Bildung des sterisch anspruchsvollen Diphenylhexyllithium-Initiators ausgehend von *n*-Butyllithium und 1,1'-Diphenylethen.^[280]

Eine weitere Methode, um die Reaktion in polaren oder in unpolaren Lösungsmitteln besser zu steuern, ist die sogenannte „Ligierte Anionische Polymerisation“.^{[281],[301]-[311]} Hierbei werden Alkalialkoxide, Lithiumhalogenide, Lithiumperchlorate, Aluminiumalkyle, Zinkalkyle, Kronenether, tertiäre Amine oder Silanolate zugesetzt. Sie bewirken entweder eine Komplexierung des Kations oder des Enolats. Eine Komplexierung des Enolats durch diese Liganden ist im Allgemeinen deshalb notwendig, um die Geschwindigkeit der Aggregatbildung beteiligter Kettenenden in für die Polymerisation günstigere Aggregate umzuwandeln. Ein generelles Problem der anionischen Polymerisation von polaren Monomeren ist das Vorliegen vieler Koordinationsspezies, die mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten equilibrieren. Durch den Zusatz genannter Liganden wird meist die Geschwindigkeit der Propagation erhöht, während gleichzeitig Reaktionspfade, die zur Bildung von Nebenprodukten führen, verlangsamt werden. Beispielsweise führt der Zusatz von Lithiumchlorid bei der Polymerisation von MMA zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und das aktive Kettenende wird in ein Aggregat eines einzigen Typs oder in mehrere sehr schnell equilibrierende Aggregat-Typen verwandelt. Daraus folgt ein definierteres Kettenende, was zu einer Angleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten führt.^[270] Meist werden solche Liganden bei der Polymerisation polarer Monomere im Überschuss eingesetzt und bewirken neben einer Verringerung von Nebenreaktionen einen höheren Monomerumsatz und – was für die Synthese einheitlicher Blockcopolymerer und somit zur Ausbildung der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren essentiell ist – eine wesentlich engere Molekulargewichtsverteilung.

6.5.3 Die anionische ringöffnende Polymerisation heterozyklischer Monomere

Viele technische Produkte sind nur über die ringöffnende Polymerisation zugänglich und nicht durch vinyliche Monomere ersetzbar. Eines der wichtigsten hydrophilen Polymere ist das PEO, für das es heute vor allem im medizinischen Bereich hunderte von Anwendungen gibt (s. Kap. 3.3.).^[219] Polypropylenoxid ist das hydrophobere Pendant zu PEO. Blockcopolymerer dieser beiden haben – wie zuvor schon erwähnt – viele Anwendungen als Mizellare Systeme. Eine gute Übersicht zur Polymerisation O- und S-heterozyklischer Monomere bietet die Literatur von DUBOIS und COULEMBIER.^[284]

Eine weitere große Gruppe anionisch inititierbarer und polymerisierbarer Monomere sind zyklische Siloxane. Die Initiierung führt zur Bildung eines Silanolat-Anions, welches die reaktive Einheit der propagierenden Spezies bildet. Die Bedingungen für eine solche Polymerisation sind beispielhaft in Abb. 38 wiedergegeben.^[8]

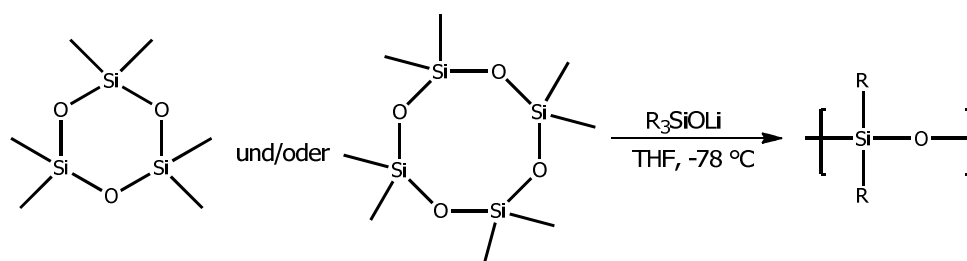


Abb. 38: Polymerisation zyklischer Siloxane durch anionische ringöffnende Polymerisation.^[8]

Die anionische Polymerisation von zyklischen Carbosilanen und deren Blockcopolymerisation mit anderen kommerziellen Monomeren ist aufgrund der hohen Stabilität der erhaltenen Polymere, sowie deren Nutzen als Precursor für siliziumhaltige Keramiken von großer Bedeutung.^{[286]-[292]} Wie bei den bisher aufgeführten Polymerisationen wird ein metallorganischer Initiator verwendet. Ein Beispiel für die Bedingungen einer Blockcopolymerisation von Styrol und Dimethylsilacyclobutan ist in Abb. 39 wiedergegeben.

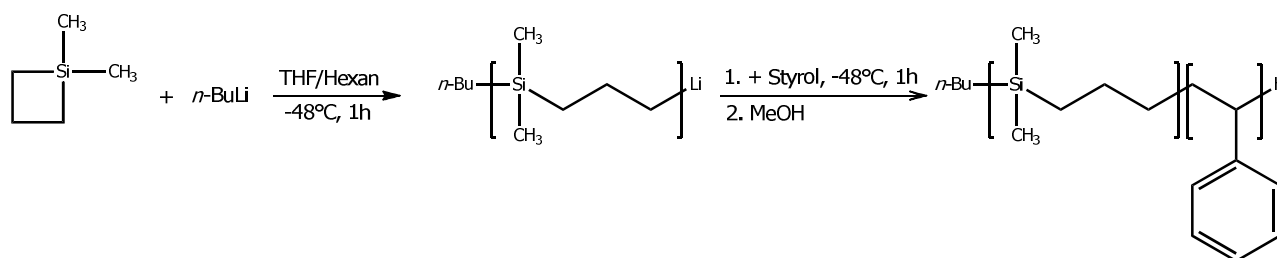


Abb. 39: Polymerisation des zyklischen Dimethylsilacyclobutans durch anionische ringöffnende Polymerisation mit *n*-Butyllithium als Initiator. Zu den lebenden Polycarbosilan-Ketten wird Styrol zugegeben und nach Abbruch der Polymerisation wird das Poly(dimethylsilacyclobutan-*b*-styrol) erhalten. Das so erhaltene Blockcopolymer konnte erfolgreich zur Darstellung siliziumcarbidhaltiger Keramiken verwendet werden.^[286]

Für die Generierung funktionaler Blockcopolymere mit Ferrocenen und Silizium in der Hauptkette wurde vor allem das bereits behandelte Ferrocenyldimethylsilan (FS) (Abb. 25) eingesetzt. Nachdem in dem Kapitel 5 der Metallopolymere schon das immense Anwendungspotential der Blockcopolymere bestehend aus PFS und vieler anderer Polymerer dargestellt wurde, soll hier beispielhaft die Synthese eines Triblockcopolymers bestehend aus PFS, PMMA und PS über die anionische Polymerisation behandelt werden. Die Darstellung eines solchen Metallo-Polymers zeigt sehr deutlich die Komplexität der zu findenden Reaktionsparameter bei einer sequentiellen Monomeraddition (Abb. 40). Zunächst ist die Wahl der beteiligten Monomere in ihrer Reihenfolge aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivität selten frei wählbar. Des Weiteren ergibt eine andere Anordnung der Blockfolge ein gänzlich anderes Polymer mit anderen Eigenschaften beispielsweise in dem Lösungsverhalten oder in der Ausbildung der Morphologien. Eine weitere Erschwernis in der Planung solcher Synthesen ist die Unfähigkeit aktiver Kettenenden in der Initiierung neuer Monomere, wenn ein neu gebildetes Kettenende wesentlich reaktiver ist als das vorherige. Anhand der Polymerisation von MMA konnte beispielsweise gezeigt werden, dass aktive PMMA-Kettenenden aufgrund der Resonanz der negativen Ladung über die Carbonylfunktion nicht mehr in der Lage sind, Styrol zu initiieren. Ein auf diese Weise erzeugtes Kettenende würde sofort zum Abbruch der Reaktion führen, indem es mit der Esterfunktion des PMMAs reagiert. Aktive PS-Ketten hingegen sind aber durchaus in der Lage, ein zyklisches FS-Monomer zu initiieren, da das neu gebildete Kettenende weniger reaktiv ist als das PS-Kettenende und durch den Verlust der Ringspannung des FS ein zusätzlicher energetischer Beitrag zur Polymerisation geliefert wird. Somit ergibt sich als Sequenz alleine durch die Reaktivität der Monomere ein Aufbau der Blöcke PFS, PMMA und PS zu PS-*b*-PFS-*b*-PMMA. Man hätte beispielsweise durch die Methode der sequentiellen Addition der Monomere keine Möglichkeit den hydrophileren PMMA-Block in die Mitte des Blockcopolymers einzubauen. Die Problematik bei der Polymerisation von MMA wurde bereits behandelt und eine Reaktion der aktiven PFS-Ketten würde zu einem direkten nukleophilen Angriff auf die

Carbonylgruppe unter Spaltung des Esters und Erliegen der Polymerisation führen. Das lebende PS-*b*-PFS-Kettenende muss deswegen zu einem sterisch anspruchsvollen Makroinitiator umgewandelt werden. Im Falle dieses bereits sehr komplexen Systems kommt eine weitere Erschwernis hinzu: Das relativ wenig reaktive Kettenende des PS-*b*-PFS-Makroinitiators kann nur über das Konzept der Carbanionenpumpe – eine weitere Methode zur Reaktivierung lebender Ketten – in einen sterisch gehinderten Makroinitiator umgewandelt werden, um MMA als neues Monomer zu initiieren.^{[293]-[299]} Nur durch die Berücksichtigung aller aufgeführten Parameter und Variation der Reaktionsbedingungen bezüglich Lösungsmittel, Temperatur und Ligandzusatz ist es möglich, das funktionale Triblockcopolymer aufzubauen (Abb. 40).

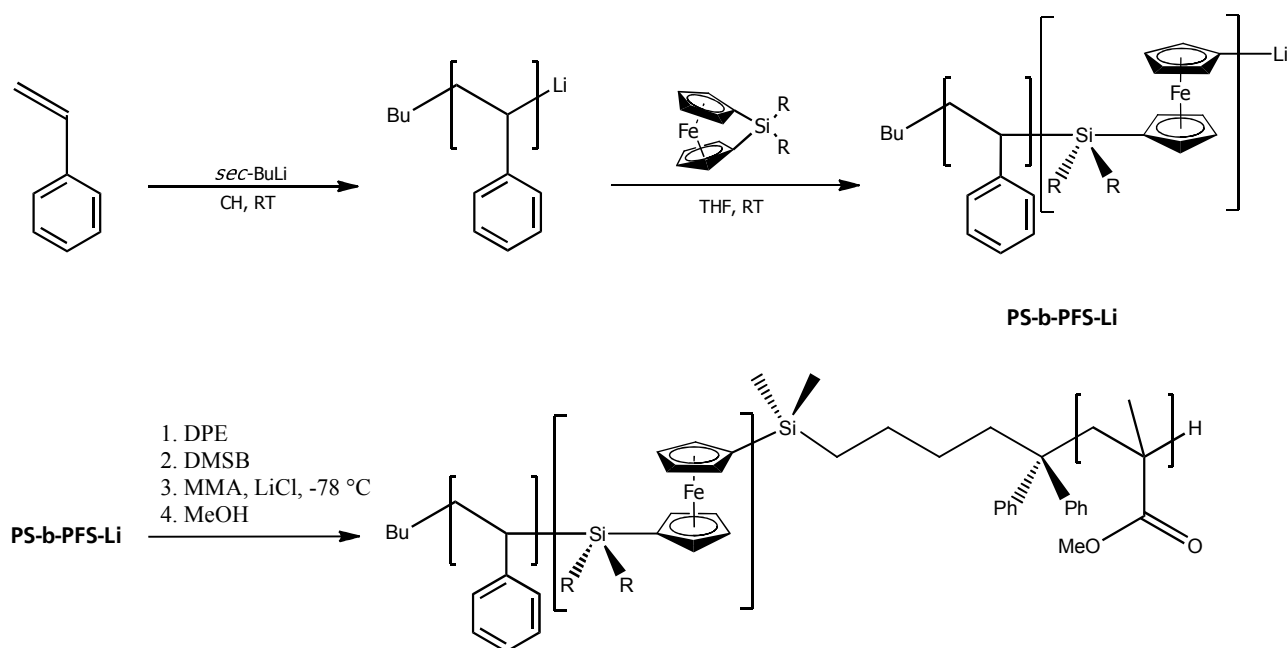


Abb. 40: Aufbau eines Triblockcopolymers aus PS, PFS und PMMA. Die Reihenfolge der Monomere wird durch deren Reaktivität festgelegt. Zunächst wird Styrol mit *sec*-BuLi in Cyclohexan bei Raumtemperatur initiiert. Im Anschluss erfolgt die Zugabe des FS-Monomers in THF. Die lebenden Ketten des Diblockcopolymers müssen zum einen in ihrer Reaktivität gesteigert werden (DMSB-Zugabe) und zum anderen sterisch abgeschirmt werden (DPE-Zugabe). Erst im Anschluss kann die unter standardisierten Polymerisationsbedingungen MMA hinzugefügt werden. Die lebende Polymerisation wird mit Methanol abgebrochen und man erhält das PS-*b*-PFS-*b*-PMMA.

Das dargestellte Beispiel soll verdeutlichen, dass zum einen die Wahl der Monomere aufgrund deren Reaktivität nicht willkürlich ist und zum anderen der Synthesepfad schon bei drei verschiedenen Monomeren sehr komplex werden kann. Das auf diese Weise dargestellte Triblockcopolymer zeigt jedoch sehr deutlich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung die für Triblockcopolymere typischen komplexen Mikrophasen.^[300] Ebenfalls ist eine nachträgliche Oxidation des Ferrocens möglich, um die Struktur weiterhin zu beeinflussen und eine Leitfähigkeit in dem Material zu erzielen.

6.6. Kopplungsmethoden zum Aufbau von Blockcopolymerstrukturen

Neben der sequentiellen Addition der einzelnen Monomere gibt es viele Kopplungsstrategien zum Aufbau von Blockcopolymerstrukturen.^[219] Derartige Strategien müssen dann eingesetzt werden, wenn eine sequentielle Zugabe nicht möglich ist oder eine Blockreihenfolge gewünscht ist, die nicht mit der Reaktivität des aktiven Kettenendes vereinbar ist. Auch ein Aufbau hyperververzweigter oder dendritischer Strukturen ist über die Kopplungschemie möglich. Die Kopplungsreagenzien weisen dabei meist mindestens zwei reaktive funktionelle Gruppen auf. Ein klassisches Beispiel für eine solche Strategie ist die Synthese von Polystyrol-*b*-Polydimethylsiloxan (PS-*b*-PDMS) (Abb. 41).^[312] Dabei wird zu den lebenden Polystyryl-Ketten ein Chlorvinyl-Silan zur Endfunktionalisierung gegeben. Die Vinylgruppe ist in der Lage, mit funktionalisiertem Polydimethylsiloxan, welches eine reaktive Si-H-Endgruppe aufweist, zu reagieren.

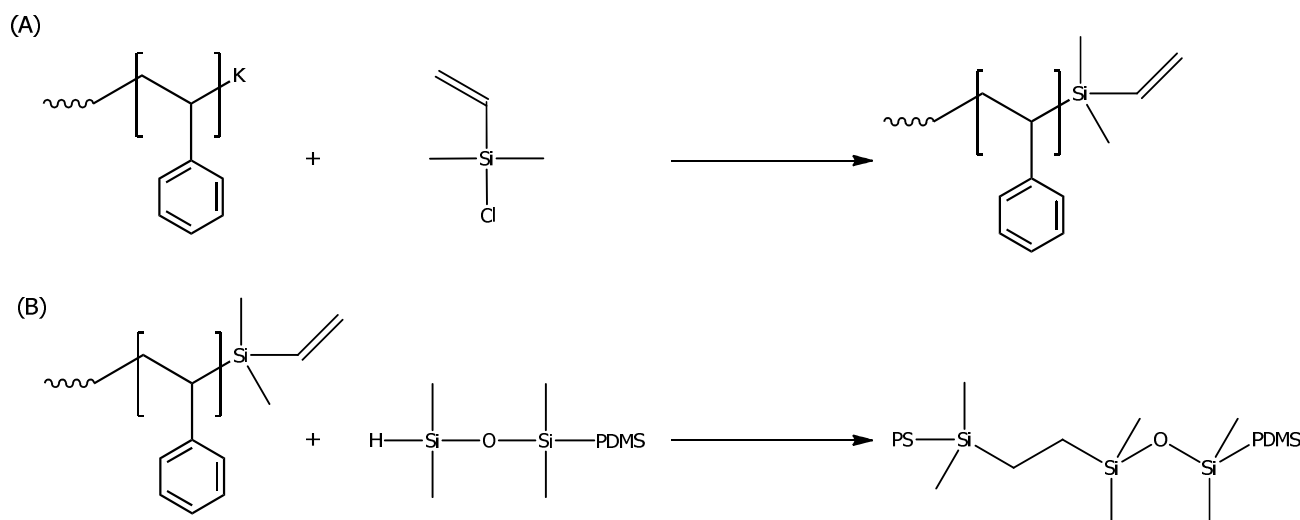


Abb. 41: Aufbau eines PS-*b*-PDMS-Diblockcopolymers über eine Kopplungsstrategie: Zu den lebenden Polystyryl-Anionen wird Chlorvinylsilan zugegeben (A). Das erhaltene Polymer mit einer reaktiven vinylischen Gruppe wird in einer Folgereaktion mit einem Si-H-terminierten PDMS umgesetzt. Auf diese Weise erhält man das entsprechende Diblockcopolymer (B).^[312]

Eine relativ neue Strategie zur Kopplung zweier Polymerer ist die Endfunktionalisierung lebender Polymerer mit Liganden und einer anschließenden Metallkomplexierung. Als besonders geeignet haben sich 2,2':6',2''-Terpyridine als Liganden für Ruthenium zum Aufbau von Blockcopolymeren erwiesen.^{[313]-[319]} Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass sich die aufgebauten Blockcopolymerstrukturen unter bestimmten Bedingungen wieder relativ einfach auflösen lassen, z.B. indem das Metallzentrum eine andere Oxidationsstufe eingeht oder man dem Metall einen anderen Liganden als das funktionalisierte Polymer anbietet. Diese Strategie ermöglicht den Aufbau vieler verschiedener Blockcopolymerstrukturen. Als Beispiel ist die Synthese eines linearen Blockcopolymers aus PS und PEO in Abb. 42 dargestellt.

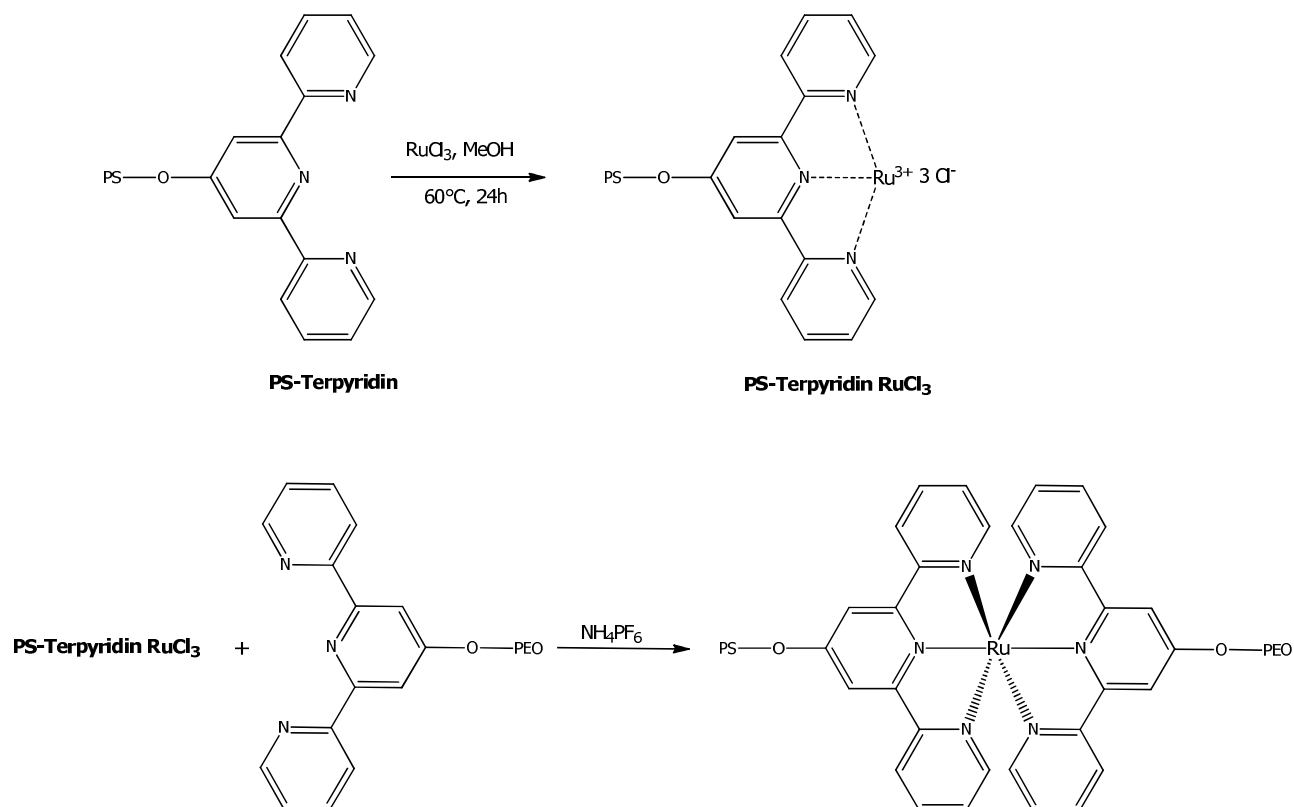


Abb. 42: Synthese eines PS-*b*-PEO-Blockcopolymers über eine Stickstoffligand-Metallkomplexierung. In einem ersten Schritt wird das aus der anionischen Polymerisation erhaltene Terpyridin-endfunktionalisierte PS mit Ruthenium(III)chlorid umgesetzt. Im zweiten Schritt wird ein PEO-Terpyridin-Makroligand hinzugegeben.

Die sogenannte Click-Chemie wird heute ebenfalls intensiv genutzt, um Blockcopolymere herzustellen. Dabei muss einer der beiden Blöcke eine Azid-Endgruppe aufweisen, während das andere Polymer Alkin-terminiert ist. Durch die Azid-Alkin-HUISGEN-Cycloaddition kann unter relativ milden Bedingungen eine Vielzahl an Blockcopolymeren hergestellt werden.^{[320]-[324]} Sowohl die Homopolymere als auch die Endfunktionalisierungen werden dabei heute über alle gängigen lebenden und quasi-lebenden Polymerisationsmethoden generiert. Der Aufbau eines Blockcopolymers bestehend aus PMMA und PEO und die Bedingungen für die HUISGEN-Reaktion sind schematisch in Abb. 43 dargestellt.

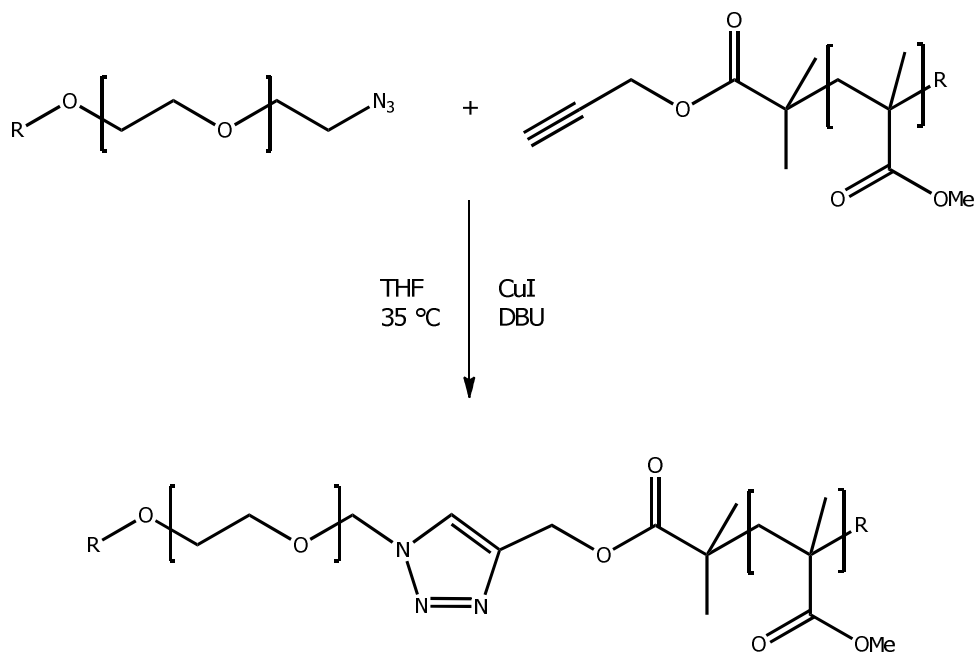


Abb. 43: Synthese von PMMA-*b*-PEO mittels sogenannter Click-Chemie. Ein Alkin-terminiertes PEO und ein Azid-terminiertes PMMA werden über die Huisgen-Cycloaddition mit Kupfer(I)iodid unter basischen Bedingungen zusammengebracht.^[219]

7. Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit war die Synthese funktionaler Metallo-Blockcopolymerer, die künftig z. B. als „intelligente“ Beschichtungen, Vorläufer von Keramiken oder in der Optoelektronik verwendet werden können. Es gibt hierbei verschiedene Strategien, um in eines oder mehrere Segmente der Blockcopolymere die erforderlichen Funktionalitäten – hier konkret die Metallkomplexe – zu integrieren. So kann man Precursor-Blockcopolymere aufbauen und diese im Anschluss durch polymeranaloge Umsetzungen funktionalisieren. Alternativ bringt man die gewünschten funktionellen Gruppen bereits über die Monomere mit ein. Polymeranaloge Umsetzungen haben den Vorteil, dass sie weniger kritisch hinsichtlich Störungen der Polymeraufbaureaktionen sind, allerdings auch den Nachteil, dass sie selten quantitativ verlaufen. Die für eine spätere Anwendung erforderliche nachträgliche Funktionalisierung kann somit entweder nur unzureichend gelingen oder mit dem Entstehen nachträglich nicht abtrennbarer Defektstrukturen verbunden sein. Da gerade Defektstrukturen in funktionalen Polymeren zu erheblichen Problemen in den Anwendungen führen, sollte sich in dieser Arbeit der Herausforderung gestellt werden, die Zielpolymere direkt, d.h. mit bereits entsprechend funktionalisierten Monomeren aufzubauen. Die zu entwickelnden Methoden sollten es ermöglichen, in den entsprechenden Blöcken die Metalleinheiten entweder im Rückgrat des Polymers einzubinden oder aber als laterale Substituenten anzubinden.

Als metalltragende Einheit für solche grundlegenden synthetischen Studien zu funktionalen Blockcopolymeren bietet sich das Ferrocen aufgrund seiner leichten Zugänglichkeit, vielfältigen Derivatisierbarkeit und breiten Eigenschaftspalette besonders an. Daher sollte eine systematische Auswahl ferrocenhaltiger Monomerer, von denen später prinzipiell auch die Möglichkeit einer praktischen Nutzung erwartet werden kann, auf ihr Potential hinsichtlich des Aufbaus von wohldefinierten Homo- und Blockcopolymeren untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk galt dem Vinylferrocen und dem Ferrocenylmethylmethacrylat. Als Aufbaumethode sollte vorrangig die lebende anionische Polymerisation Verwendung finden. Von ihr sind Produkte höchster Einheitlichkeit und Reinheit zu erwarten. Die bisherigen Beschreibungen zur anionischen Polymerisation der genannten Ferrocen-Monomere hatten hinsichtlich Ausbeute und Einheitlichkeit sehr widersprüchliche Ergebnisse ergeben. Diese unbefriedigende Situation galt es zu überwinden und geeignete Vorgehensweisen zum Erhalt der Zielstrukturen zu entwickeln.

Neben den metallhaltigen Blöcken sollten die Blockcopolymere zusätzlich rein „organische“ Polymerblöcke aufweisen. Diese sollten einerseits den Produkten durch z. B. bessere Löslichkeit oder hinreichend niedrig liegende Schmelz- bzw. Erweichungstemperaturen eine bessere Charakterisierbarkeit und Verarbeitbarkeit vermitteln, ihnen in anderen Fällen aber auch elastomere oder amphiphile Eigenschaften geben. Im Hinblick auf die spätere Nutzung der metallocenhaltigen Blockcopolymere als keramische Precursoren sollten außerdem siliziumhaltige Monomere in die Untersuchungen einbezogen und auf ihre Charakteristika im Rahmen von Blockcopolymerisationen untersucht werden. Für alle erhaltenen Polymere war eine umfassende polymeranalytische Charakterisierung sowie die Untersuchung der Mikrophasenseparation im Bulk oder einer möglichen Strukturbildung in entsprechenden Lösungsmitteln vorzunehmen.

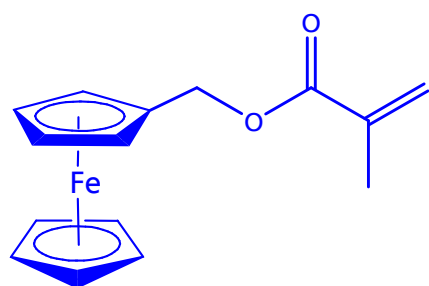
8. Kumulativer Teil der Dissertation

8.1. Synthese definierter Poly[styrol-*b*-(ferrocenylmethacrylat)] Diblockcopolymere über die anionische Polymerisation

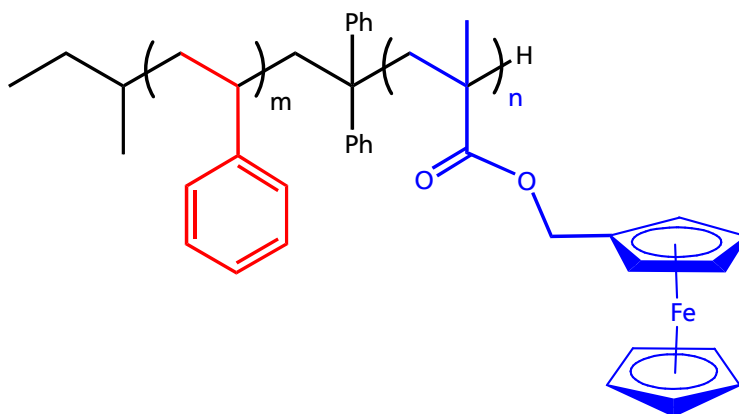
Die bisherigen Polymerisationen des Ferrocenylmethacrylats (FMMA) zeigten eine breite Molekulargewichtsverteilung und konnten nicht zur Synthese von Blockcopolymeren über die anionische Polymerisation eingesetzt werden.

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese und Aufreinigung des FMMA beschrieben, um das Monomer für eine anionische Polymerisation einzusetzen. Die Homopolymerisationen verlaufen mit einem geeigneten Initiatorsystem in quantitativen Ausbeuten, mit Molekulargewichten von bis zu 100.000 g/mol und Polydispersitätsindices von kleiner als 1.05. Das erhaltene Polymer konnte umfassend mit gängigen analytischen Methoden charakterisiert werden.

Weiterhin wird die sequentielle anionische Blockcopolymerisation mit Styrol beschrieben. Die Blockeffizienz liegt bei mehr als 95 %. Die Konstitution der Blockcopolymere wurde ebenfalls über die gängigen analytischen Methoden bewiesen. Es wird außerdem die Aufreinigung und Präparation der erhaltenen, einheitlichen Poly[styrol-*b*-(ferrocenylmethacrylat)]e beschrieben, um eine Generierung von Mikrophasen zu ermöglichen. Als Beweis für das Vorliegen einer Mikrophasenseparation der Blockcopolymere wurden sowohl Untersuchungen mittels Differentialkalorimetrie als auch Transmissions-Elektronenmikroskopie durchgeführt. Die erhaltenen Blockcopolymere zeigen ungewöhnliche interessante morphologische Eigenschaften, die vermutlich aus der geringen Beweglichkeit der ferrocenhaltigen Segmente herrühren.



Ferrocenylmethacrylat
(FMMA)

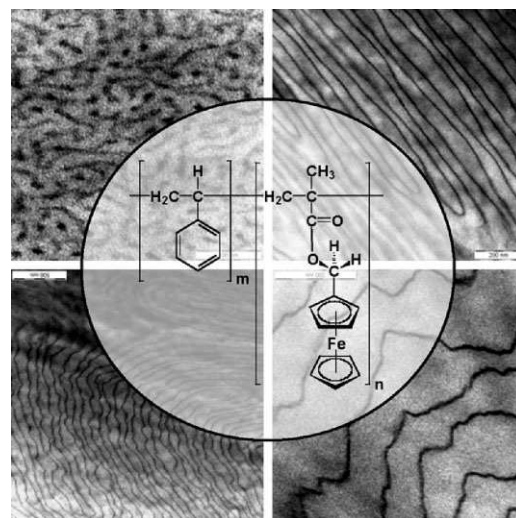


Poly[styrol-*b*-(ferrocenylmethacrylat)]
PS-*b*-PFMMA

Defined Poly[styrene-*block*-(ferrocenylmethyl methacrylate)] Diblock Copolymers via Living Anionic Polymerization^a

Markus Gallei, Bernhard V. K. J. Schmidt, Roland Klein, Matthias Rehahn*

Ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) is one of the very few metallocene-based monomers that are promising candidates for truly living anionic polymerization. Nevertheless, FMMA homopolymers with a narrow polydispersity, or block copolymerization studies that result in satisfying blocking efficiencies, are unknown so far. Here we describe a procedure that leads to highly regular FMMA-based polymers for the first time, characterized by polydispersity indices (PDI) of less than 1.05 and very high blocking efficiencies (>95%) in sequential copolymerization with styrene. Some of the obtained Poly[styrene-*block*-(ferrocenylmethyl methacrylate)] show unusual microphase morphologies, presumably the consequence of high T_g s causing 'frustrated' non-equilibrium states.



Introduction

Ferrocene-containing polymers have attracted much attention since the early 1950s^[1–5] when metallocenes were discovered as a new class of organometallic complexes.^[6–8] Macromolecules containing the ferrocene motif, either as an integral part of the backbone or as lateral substituents, were expected to combine mechanical, electric, optoelectronic, and magnetic properties in a very unique fashion at that time. Many synthetic strategies were tested to obtain

the desired materials, but success was rather limited: very few materials were obtained at that time that met the criteria of truly well-defined macromolecules with innovative properties.^[9] The main reason for this almost complete failure was the reactivity profile of the applied ferrocene-based monomers, which was found to be less appropriate for chain-growth processes compared to that of their conventional metallocene-free counterparts. Moreover, profound characterization of the isolated products proved quite often to be challenging as a result of an unexpectedly low solubility, partially combined with insufficient chemical stability. Disillusionment of the scientific community was the consequence, and research on ferrocene-containing polymers lost dynamics and attraction for quite some period of time. Thanks to Manners in particular,^[10–13] the situation changed in the 1990s: Manners could show that silaferrocenophanes and some related ring-strained *ansa*-metallocenophanes undergo properly controlled ring-opening polymerization (ROP),

M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn
Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie,
Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany
Fax: +49/(0)6151/16 4670; E-mail: mreahn@dkf.tu-darmstadt.de

^a Supporting information for this article is available at the bottom of the article's abstract page, which can be accessed from the journal's homepage at <http://www.mrc-journal.de>, or from the author.

which led to high-molecular-weight products such as poly(ferrocenylene silanes) (PFSs), not only by free radical protocols but — among others — following living anionic methodologies as well. The latter pathway provided access to plenty of ferrocene-based block copolymers that develop fascinating microphase morphologies, show tailored glass-transition and crystallization behavior, and offer multi-purpose tool-box approaches to create specific surface patterning and nano-objects, and are possibly highly useful because of their optoelectronic and magnetic properties.

No doubt, the ROP of silaferrocenophanes reawakened research on polymeric ferrocenes, and there are good reasons why Manners' macromolecules might have gained technical relevance already — if there were not the laborious purification procedures that have to be applied to obtain the monomers in sufficient purity for living polymerization. The development of alternative ferrocene-based monomers, which are more conveniently available in high purity and can also be converted into well-defined block copolymers by living polymerization, is therefore a worthwhile task. In this respect, ferrocene-containing (meth)acrylates seem promising candidates: ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA), for example, has been known for quite a long time. Its synthesis and purification procedures seem rather convenient and easy to scale-up, and there is no evident reason why unexpected difficulties might arise with this monomer when converted under the conditions of anionic polymerization. Rather surprisingly, however, searching in the literature resulted in the conclusion that the advantage of this option has not been taken so far: certainly, some papers published in the 1970s report both free radical and living anionic polymerization of ferrocene-containing (meth)acrylates, and the first block copolymers were described as well.^[14–17] Success of these attempts was limited, however, as can be concluded from the quite large values of the polydispersity, which ranged from 2.5 to 10 even for the anionic pathway. No further attempts have been documented since then to improve the reaction conditions, although the reactivity of

the ferrocene-containing monomers was judged to be similar to what is known for conventional (meth)acrylates.

We reinvestigated the living anionic polymerization of FMMA, believing that substantial improvements were possible. In the present paper, we describe an efficient access to highly pure FMMA as well as appropriate conditions for its truly living anionic polymerization to lead to poly(ferrocenylmethyl methacrylate) (PFMMA, **5**) homopolymers and AB-type diblock copolymers with polystyrene (PS), poly[styrene-*block*-(ferrocenylmethyl methacrylate)] (PS-*b*-PFMMA, **8**). In addition to careful molecular characterization using NMR analysis and size exclusion chromatography (SEC), the first insights are provided into the microphase morphologies of the PS-*b*-PFMMA diblock copolymers obtained.

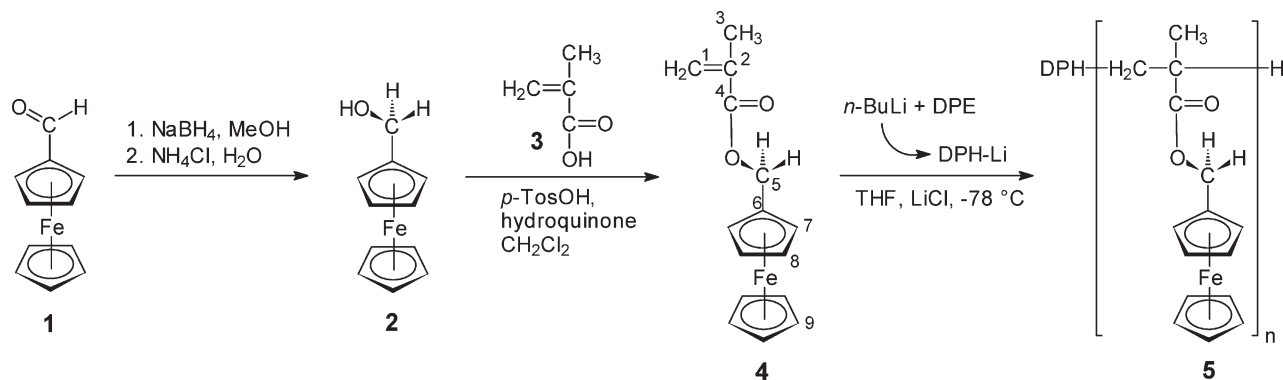
Experimental Part

Materials

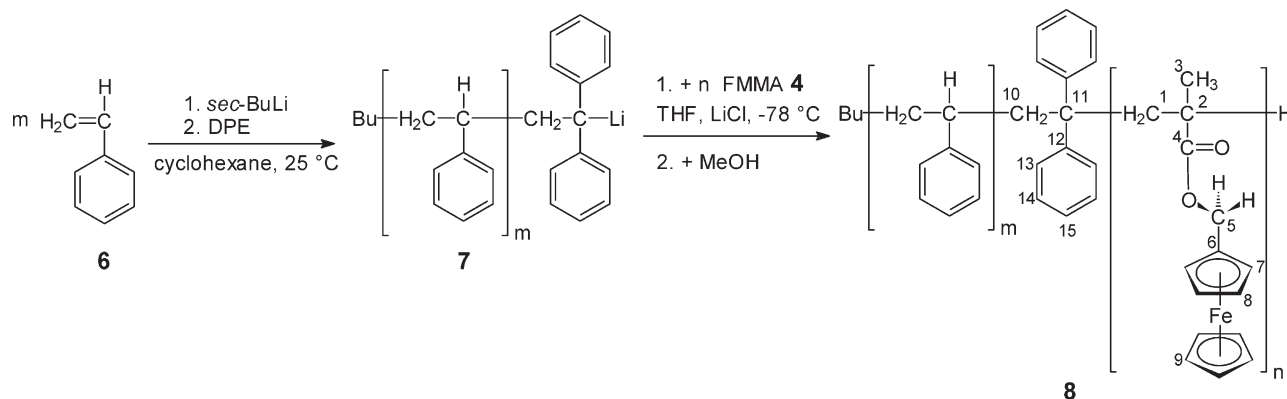
All chemicals and solvents were purchased from Acros, Aldrich, and Strem chemical companies. Starting materials were used as received, solvents were dried and de-oxygenated following standard procedures. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany, and used as received. All syntheses were carried out under an inert atmosphere of nitrogen, as is standard for living anionic polymerization, using either Schlenk techniques or a glove box.

Methods

NMR spectra were recorded using a Bruker ARX 300 NMR spectrometer working at 300 MHz (¹H NMR) and 75 MHz (¹³C NMR), and using a Bruker DRX 500 NMR spectrometer working at 500 MHz (¹H NMR) and 125 MHz (¹³C NMR). Chemical shifts of the NMR absorptions are given relative to tetramethylsilane (TMS), and signal assignment was done according to the numbering of protons and carbons as specified in Scheme 1 and 2. SEC chromatograms were measured in tetrahydrofuran (THF) as the mobile phase at a flow rate of 1 mL · min⁻¹. Most measurements were carried out on



■ Scheme 1. Synthesis and living anionic homopolymerization of FMMA **4**.



■ Scheme 2. Synthesis of **8** by sequential living anionic polymerization.

a Mixed Gel column set from PL (PL Mixed Gel B, PL Mixed Gel C, PL Mixed Gel D) at 30 °C with UV-vis detection at 254 nm. Some additional SEC measurements were carried out on an SDV column set from PSS (SDV 1.000, SDV 100.000, SDV 1.000.000). Both column sets were calibrated using PS standards. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out using a Mettler-Toledo DSC822^e equipped with a TSO801R0 autosampler. A scan rate of 5 K · min⁻¹ was employed. Glass transition temperature (*T*_g) values were determined from the inflection points of the change in heat capacity. Transmission electron microscopy (TEM) experiments were carried out using a Zeiss CEM 902 electron microscope operating at 80 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from ProScan Inc. in bright field mode. Camera control was computer-aided using the Vario Vision software 3.2 from LEO. The sample preparation was carried out as described in the Results and Discussion section by casting films from a dichloromethane solution, followed by annealing in a saturated solvent atmosphere at room temperature for several days or weeks. From the films prepared in this manner, ultrathin slices (50 nm) were cut with a diamond knife at -50 °C using a Reichert Ultracut E or a Leica Ultracut UCT and collected on copper grids (400 mesh). No staining was required because of the large electron density of the organometallic phase.

Syntheses

Hydroxymethylferrocene **2**

Following published synthetic procedures,^[18,19] ferrocenyl carbaldehyde **1** (10.00 g, 46.72 mmol, 1 equiv.) was dissolved in dry methanol (300 mL). NaBH₄ (4.54 g, 120.01 mmol, 2.4 equiv.) was added portion-wise within 2 h to the stirred and cooled (0 °C) solution. The resulting reddish-brown solution was stirred for a further 3 h at room temperature. Saturated aqueous NH₄Cl (250 mL) was added, and stirring was continued for a further 30 min. Saturated aqueous NaCl (50 mL) was added, and the resulting mixture was extracted with diethyl ether (3 × 350 mL). The combined organic layers were washed with saturated aqueous NaCl (1 × 350 mL), dried (Na₂SO₄), filtered, and the solvent was removed under vacuum at room temperature. Hydroxymethylfer-

rocene **2** was obtained in 99% yield (10.00 g, 46.28 mmol) as yellow needles; m.p.: 77–78 °C (Lit.:^[18,20] 76–78 °C).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.53 (1H, -OH), 4.24 (7H, H^{8,9}), 4.26 (2H, H⁷), 4.32 (2H, H⁵).

FMMA **4**

In a 500 mL three-necked flask equipped with a Dean-Stark apparatus, hydroxymethylferrocene **2** (10.00 g, 46.28 mmol, 1 equiv.), hydroquinone (93 mg, 0.84 mmol, 0.02 equiv.), and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (46 mg, 0.24 mmol, 0.005 equiv.) were dissolved in dichloromethane (270 mL). Methacrylic acid **3** (19.7 mL, 231.5 mmol, 5 equiv.) was added, and the solution was refluxed for 5 h. At room temperature, the reaction mixture was washed successively with saturated aqueous Na₂CO₃ (150 mL), saturated aqueous NaCl (150 mL), and distilled water (10 × 150 mL). The organic layer was dried (Na₂SO₄), filtered, and the solvent was removed under vacuum. The greenish-yellow residue was sublimed (1 × 10⁻³ mbar/75 °C) under complete exclusion of light. Quite pure FMMA **4** is obtained in 73% yield (9.59 g, 33.78 mmol) as a bright yellow solid. Prior to its anionic polymerization, repeated sublimation is recommended under the described conditions, carried out in a glove box if available. Alternatively, the final monomer purification could be achieved by dissolving the sublimed monomer in dry hexane, followed by stirring the solution with an excess of CaH₂ at room temperature for 8 h (fractions of monomer **4** may crystallize during the procedure). The solvent was removed to dryness from the suspension, the solid was transferred into a sublimation apparatus, and sublimation was carried out at 1 × 10⁻³ mbar, 75 °C oil-bath temperature, and under complete exclusion of light. The yield of the resulting highly pure monomer **4** was 69% (9.01 g, 31.73 mmol); m.p.: 76.5 °C (Lit.: 52–54 °C^[21] or 76.5–77.5 °C^[22]).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.87 (3H, H³), 4.10 (s, 5H, H⁹), 4.11 (2H, H⁷), 4.22 (2H, H⁸), 4.89 (2H, H⁵), 5.48, 6.04 (2H, H¹).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 18 (C³), 62 (C⁵), 68 (C⁹), 68 (C⁷), 69 (C⁸), 81 (C⁶), 125 (C¹), 136 (C²), 167 (C⁴).

PFMMA **5**

Carefully purified FMMA **4** was dissolved in dry THF. A solution of LiCl in THF was added, and the resulting mixture was cooled to

–78 °C. In a second reaction flask, a solution of *n*-butyllithium in hexane (1.6 M) was added to the solution of diphenylethylene in dry THF at room temperature. The resulting dark red solution of the formed 1,1-diphenylhexyllithium (DPH-Li) initiator was added quickly to the monomer solution using a syringe. In order to ensure complete conversion, the reaction mixture was stirred at –78 °C for 2 h. The chains that were still active were terminated by adding degassed methanol. The mixture was allowed to warm up to room temperature, and the whole reaction mixture was poured into a tenfold excess of methanol. The polymer precipitated quantitatively. It was collected by filtration, washed with methanol, and dried under vacuum.

Quantities of starting materials used for a polymer of $\bar{M}_n \approx 22\,200$ Da: FMMA **4** (580 mg, 2.04 mmol), THF (20 mL), LiCl in THF (0.79 mL, 0.142 M), 1,1-diphenylethylene (DPE, 8 μ L, 45 μ mol, 2 equiv.), *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 14 μ L, 22 μ mol, 1 equiv.), and THF (0.4 mL).

Quantities of starting materials used for a polymer of $\bar{M}_n \approx 100\,000$ Da: FMMA **4** (790 mg, 2.78 mmol), THF (30 mL), LiCl in THF (0.28 mL, 0.142 M), DPE (3 μ L, 17 μ mol, 2 equiv.), *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 5 μ L, 8 μ mol, 1 equiv.) THF (0.3 mL). ^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.45–0.95 (3H, H^3), 1.40–2.00 (2H, H^1), 3.90–4.45 (9H, H^{7-9}), 4.55–4.95 (2H, H^5).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 17, 18 (C^3), 45 ($\text{C}^{1,2}$), 64 (C^5), 69 ($\text{C}^{7,9}$), 70 (C^8), 81 (C^6), 177 (C^4).

PS-*b*-PFMMA **8**

Styrene was dissolved in dry cyclohexane, and *sec*-BuLi was added at room temperature. In a glove box, the mixture was stirred at room temperature for 2 h. DPE was added using a syringe, and stirring at room temperature was continued for a further 7 h. After nearly quantitative removal of the solvent by freeze-drying, using a solid CO_2 /isopropyl alcohol cooling bath, the living PS chains were dissolved in a solution of LiCl in THF at –20 °C. The resulting solution was cooled to –78 °C and then added quickly to the stirred and cooled (–78 °C) solution of **4** in THF. After 2 h stirring at –78 °C, the active chains were terminated by adding degassed methanol. The mixture was allowed to warm to room temperature, and the whole reaction mixture was poured into a large excess of methanol. The polymer precipitated quantitatively and was collected by filtration. If indicated, i.e., because of premature termination of some PS macro-initiator chains during handling associated with the grafting-onto procedure, the PS homopolymer was separated by dissolving the raw material in a small volume of THF, followed by slow addition of *n*-hexane until the solution just lost its yellow color. Pure diblock copolymer was obtained under these conditions as a solid whilst the PS homopolymer remained dissolved.

Quantities of starting materials used for a polymer of an overall $\bar{M}_n \approx 100\,000$ Da, composed of a 10 000 Da PS block and a 90 000 Da PFMMA block: Styrene (270 mg, 2.60 mmol), cyclohexane (15 mL), *sec*-BuLi (1.3 M in hexane, 20 μ L, 26 μ mol), DPE (9 μ L, 48 μ mol, 1.8 equiv.), FMMA **4** (2.1 g, 7.39 mmol), THF (3.5 mL), and LiCl in THF (0.87 mL, 0.142 M).

Quantities of starting materials used for a polymer of an overall $\bar{M}_n \approx 22\,800$ Da, composed of a 18 300 Da PS block and a 4 500 Da PFMMA block: Styrene (2.02 g, 25.2 mmol), cyclohexane (35 mL), *sec*-BuLi (1.3 M in hexane, 86 μ L, 112 μ mol), DPE (28 μ L,

160 μ mol, 1.43 equiv.), FMMA **4** (260 mg, 0.92 mmol), THF (1.3 mL), and LiCl in THF (3.19 mL, 0.142 M).

Results and Discussion

FMMA **4** was prepared in analogy to the literature by the reduction of ferrocenyl carbaldehyde **1** followed by esterification of the resulting hydroxymethylferrocene **2** by a methacrylic moiety (Scheme 1).^[14–17]

Reduction of ferrocenyl carbaldehyde **1** was achieved using NaBH_4 in methanol solution, to afford hydroxymethylferrocene **2** in essentially quantitative yields. Subsequently, a mixture of 1 equiv. of hydroxymethylferrocene **2**, 0.02 equiv. of hydroquinone, 0.005 equiv. of *p*-toluenesulfonic acid, and 5 equiv. of methacrylic acid **3** was refluxed in dichloromethane solution for 5 h in a Dean–Stark apparatus. After work-up and purification by vacuum-sublimation under exclusion of light, FMMA **4** was obtained in approx. 70% yield and very high purity. The applied procedure proved to be superior to the published recipes,^[14–17] which take advantage of methacrylic chloride as the esterification reagent. In the latter case, side products are formed that are hard to remove to the extent needed for anionic polymerization. Living anionic polymerization of FMMA **4** was also performed differently from the published procedures. We applied the well-established reaction conditions for methyl methacrylate polymerization instead: DPH-Li was used as the initiator, prepared immediately before application by mixing *n*-butyllithium (as a 1.6 M solution in hexane) and DPE in THF solution. Moreover, small quantities of a 0.142 M solution of LiCl in THF were added to the solution of monomer **4** in THF in order to break up the lithium clusters. Monomer and initiator solutions were combined after cooling the former to –78 °C. The mixture was stirred at –78 °C for 2 h to ensure completed conversion. Finally, the active chains were terminated at –78 °C using degassed methanol, and the formed polymers were precipitated in an excess of methanol at room temperature. After separation of the solid polymeric material, the methanol solutions remained colorless, thereby verifying the absence of unreacted monomers and low-molar-mass oligomers. The yellowish-orange homopolymers **5** were characterized using NMR, SEC, and matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) mass spectrometry. The absorptions found in the ^1H and ^{13}C NMR spectra were in full agreement with the expected constitution of the product's repeating unit. Additional weak absorptions could be observed in the NMR spectra only for very low-molecular-weight samples **5** ($\bar{M}_n < 5\,000$ Da), which corresponded to the terminal DPH initiator moieties. A comparison of the proton NMR spectra of **5** with those of PMMA of different tacticity allowed the conclusion that syndiotactic chains of **5** were formed

predominantly, occasionally interrupted by atactic 'defects'. MALDI mass spectrometry also reconfirmed formation of constitutionally regular polymers **5**, bearing one DPH and one hydrogen chain terminus per chain.^b Finally, SEC characterization proved a monomodal molar-mass distribution for all PFMA samples synthesized according to the described procedure. Calculated and experimentally determined molar masses were also found to be in excellent agreement.^c

Variation of the applied molar ratio of the DPH-Li initiator and the FMMA monomer **4** provided access to a series of polymer samples **5** that covered the molar-mass range from 5 000 to 100 000 Da, without any problem. Throughout, polydispersity indices (PDIs) were in the range from 1.03–1.05. Based on these results, we can conclude that the polymerization conditions as specified for living PMMA synthesis are exactly those that can also be applied successfully to the living anionic homopolymerization of FMMA **4**. Moreover, it became evident that these conditions have to be adhered to very precisely because slight changes resulted in clearly less defined products. If LiCl is omitted under otherwise identical conditions, for example, larger PDIs (≈ 1.3) were the result.

The next issue was analysis of how the reaction conditions applied to the synthesis of homopolymers **5** could be adjusted to the successful preparation of FMMA-based diblock copolymers. PS-*b*-PFMA diblock copolymers were selected as the first target block copolymers. Again, we followed the established general procedure for synthesizing analogous PS-*b*-PMMA diblock copolymers: in the first synthetic step of the sequential monomer addition protocol, living PS macro-initiators were prepared, in the second step the FMMA was polymerized (Scheme 2).

Although apparently simple, the development of a robust procedure that ensures homogeneous FMMA chain-growth onto the PS macro-initiators without losing significant amounts of the living PS macro-initiator chains by premature termination proved to be quite a challenging task. Screening a variety of possible procedures finally led to the conclusion that the best diblock copolymers are

available using the following technique: styrene is polymerized at room temperature, using *sec*-BuLi as the initiator and cyclohexane as the solvent. After complete conversion (approx. 2 h), DPE is added in order to convert the living polystyryl anions into chain termini of lower nucleophilicity, and thus appropriate reactivity for the controlled initiation of the FMMA grafting-onto process. Quantitative formation of the DPE-terminated PS macro-initiator **7** was ensured by stirring the mixture at room temperature for 7 h. The resulting dark red solution was freeze-dried, and the resulting red, foamy material was redissolved in a solution of LiCl in THF, cooled to -78°C , and added quickly to the cooled (-78°C) solution of FMMA **4** in THF. The dark red color of the DPE-terminated PS macro-initiators disappeared instantaneously, and full conversion of **4** was achieved after approx. 2 h. De-activation of the living chains using degassed methanol followed by precipitation of the polymer in an excess of methanol resulted in essentially quantitative yields of an orange solid. NMR spectroscopy reconfirmed the expected constitution and composition of the products by showing the expected absorptions with correct intensity ratios.

NMR cannot provide any deeper insight into the block structure of the products, but such crucial information is available using SEC. Figure 1 shows the molar-mass distribution curves of a representative sample of a PS-*b*-PFMA diblock copolymer **8** as obtained from the reaction mixture, i.e., without any intermediate fractionation step, together with the corresponding distribution curve of its PS macro-initiator **7**. One can see immediately that grafting of FMMA **4** onto the PS macroinitiator **7** was very successful: only a very small amount of PS homopolymer, formed by premature termination, is present in the raw diblock copolymer material. Such minor amounts of PS homopolymer can be completely removed by a selective

^b Sometimes, a second distribution of homologs was observed in the MALDI MS spectra. It was found that this latter distribution is caused by the cleavage of a ferrocenylmethylene fragment: the C–O cleavage occurs readily because of the enormous stabilizing effect of the ferrocene moiety on the adjacent cation center formed by heterolytic C–O cleavage.

^c The apparent molar masses were calculated from the SEC data using a calibration versus PS standards, which is not exactly valid for PFMA. Based on NMR and SEC investigations performed with various PS-*b*-PFMA diblock copolymers (see below), it was possible to estimate the error induced by the PS calibration. When we took into account this latter deviation, re-evaluation of the SEC data resulted in an excellent agreement between expected and experimentally determined molar masses (within 0.5%).

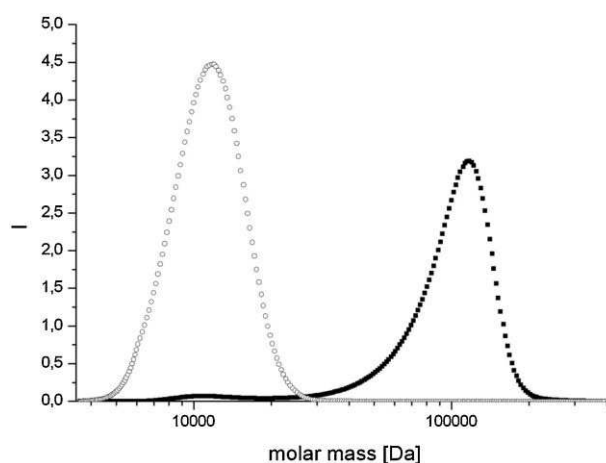


Figure 1. Molar-mass distribution curves of representative samples of PS-*b*-PFMA diblock copolymer **8** (full squares), and its PS macro-initiator **7** (open circles).

precipitation step: having re-dissolved the raw material in a small volume of THF, *n*-hexane is added slowly as a non-solvent until the liquid layer just becomes colorless. At this point, the diblock copolymer is precipitated quantitatively, whereas the PS homopolymer is still dissolved.

As already found in PFMMA homopolymer synthesis, clearly worse results were again obtained here when the reaction conditions were modified further. Using the 'best procedure' specified above, a variety of PS-*b*-PFMMA copolymers was prepared. Overall molar masses ranged from 15 000 to 110 000 Da, and block compositions ($M_{\text{PS}}/M_{\text{PFMMA}}$ mass ratio) could be realized in the range from 10/1 to 1/10 so far.

In order to gain an initial insight into the microphase behavior of these well-defined PS-*b*-PFMMA copolymers **9**, DSC and TEM investigations were performed. During the course of earlier TEM studies on silaferrocenylene-based block copolymers,^[23–27] we had learned that dichloromethane is an appropriate solvent for casting films of ferrocene-containing macromolecules. Therefore, we prepared a series of film samples of the new PS-*b*-PFMMA materials from the same solvent, having compositions $M_{\text{PS}}/M_{\text{PFMMA}}$ (in kDa) of 10/100, 6/10, 12/25, 27/36, and 48/85. In contrast to what we had found for the mentioned silaferrocenylene-based block copolymers, however, marginal microphase separation was observed for all PS-*b*-PFMMA systems after film-casting followed by annealing at 190 °C for 7 d under an atmosphere of nitrogen. Considerable compatibility of PS and PFMMA might be the reason for this observation, but it could also be the consequence of the high T_g s of both blocks: while PS has a T_g of around 100 °C, we found a T_g of 184.5 °C for PFMMA, which is in agreement with data from the literature.^[14–17] As we were quite sure that high T_g s are more likely the reason for the disappointingly bad morphology, the pre-treatment of the film samples was varied to give the chains a better chance to complete phase separation. A further increase in annealing temperature to >200 °C did not improve the results. Storage of the films in a saturated dichloromethane atmosphere was considered to be a worthwhile alternative procedure. Consequently, PS-*b*-PFMMA copolymer films were prepared from dichloromethane solution and subsequently exposed to dichloromethane vapor at room tem-

perature for up to 8 weeks. TEM pictures were recorded after carefully drying the films under vacuum, again without staining. The recorded pictures support our assumption that insufficient chain mobility in the bulk state is the main reason for retarded or even prevented formation of defined microphase morphologies: when swollen in the solvent vapor for 1 week, improved but still incomplete phase separation was observed. As an example, Figure 2a displays representative TEM pictures of a PS-*b*-PFMMA sample characterized by a $M_{\text{PS}}/M_{\text{PFMMA}}$ value (in wt.-%) of 57/43. Assuming the block copolymer system is located in the strong segregation regime, the latter material should develop a layer micro-morphology as the thermodynamic equilibrium state. However, formation of a 'worm-like' morphology can be identified. Such micro-morphologies are characteristic intermediate stages, indicative of incomplete phase separation. Therefore, further films were stored for up to 8 weeks under the same conditions prior to their analogous characterization using TEM. Figure 2b and 2c show the resulting TEM pictures of PS-*b*-PFMMA copolymer

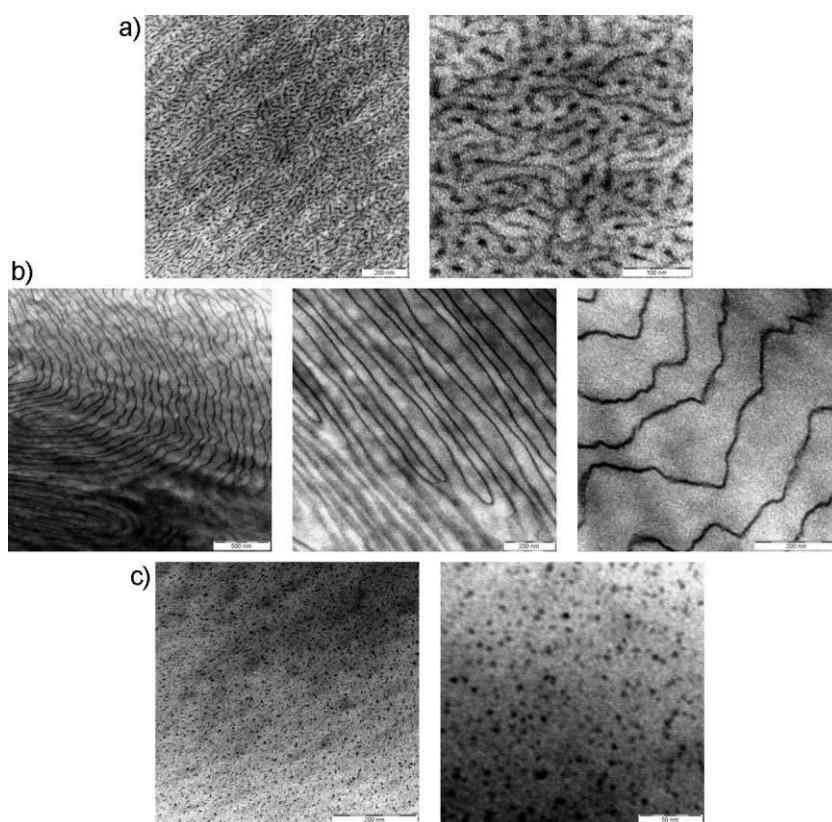


Figure 2. TEM pictures of a) a PS-*b*-PFMMA sample, characterized by a $M_{\text{PS}}/M_{\text{PFMMA}}$ value (in wt.-%) of 57/43, after storage under an atmosphere of dichloromethane for 1 week, b) a PS-*b*-PFMMA copolymer with an overall molar mass of $\bar{M}_n \approx 22\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, that has a PS/PFMMA mass ratio of 80/20, after storage under an atmosphere of dichloromethane for 8 weeks, and c) a PS-*b*-PFMMA copolymer with an overall molar mass of $\bar{M}_n \approx 22\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, that has a PS/PFMMA mass ratio of 90/10, after storage under an atmosphere of dichloromethane for 1 week; storage was at room temperature in all cases.

samples that contain 20 wt.-% (Figure 2b) and 10 wt.-% (Figure 2c) PFMMA, respectively, and overall molar masses of $\bar{M}_n \approx 22\,000$ Da for both.

It is immediately evident that long-term storage of the films in the solvent-swollen state leads to an essentially more complete microphase separation, and quite nicely developed morphologies: in the case of the material **8** shown in Figure 2c, which contains 10 wt.-% of FMMA moieties, a spherical morphology is observed, which is in agreement with expectations. The polymer shown in Figure 2b, on the other hand, which contains 20 wt.-% of FMMA moieties, and thus should have developed a spherical morphology as well, or maybe a cylinder morphology, in fact shows a quite special layer-type morphology. We assume that again the observed morphology does not represent the thermodynamic equilibrium but a 'frustrated' state. Even though a final explanation cannot be provided, rationalization of this unexpected layered micro-morphology is possible by assuming partial miscibility of the (rather short) PFMMA block and the PS at least in the solvent-swollen state: if under these conditions some PS blocks penetrate the PFMMA domains, the resulting increase in the PFMMA volume fraction might result in the thermodynamically governed development of a layer morphology. Later on, during removal of the swelling medium, i.e., during evaporation of the dichloromethane, local de-mixing of PFMMA and PS segments might still occur, but certainly not fundamental re-organization of the overall micro-morphology, even though requested by changed volume fractions of the respective block. As a consequence, a non-equilibrium morphology remains frozen in the film samples finally obtained.

Conclusion

Efficient procedures have been described for the living anionic polymerization of FMMA **4**, thereby providing very powerful and versatile access to highly defined and homogeneous ferrocene-containing homo and block copolymers. The overall molar masses and, for the addressed PS-*b*-PFMMA copolymers, the block ratios can be varied over a broad range. The latter diblock copolymers undergo microphase separation in the bulk state, which is, however, heavily affected by the high glass transition temperatures of both blocks. Depending on sample preparation conditions, 'frustrated' micro-morphologies can be observed. Currently, we are broadening the scope of the presented synthetic route further, and are analyzing the microphase behavior of the materials in more detail.

Acknowledgements: The authors thank the *Fonds der Chemischen Industrie* (FCI) and the *Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung* for

financial support of this work. Significant support in performing the SEC analyses given by *Marion Trautmann* and *Christoph Brinkmann* is gratefully acknowledged.

Received: March 18, 2009; Revised: April 29, 2009; Accepted: April 30, 2009; Published online: July 6, 2009; DOI: 10.1002/marc.200900177

Keywords: anionic polymerization; living polymerization; metal-containing polymers; metalopolymers (di)block copolymers; microstructure; morphology

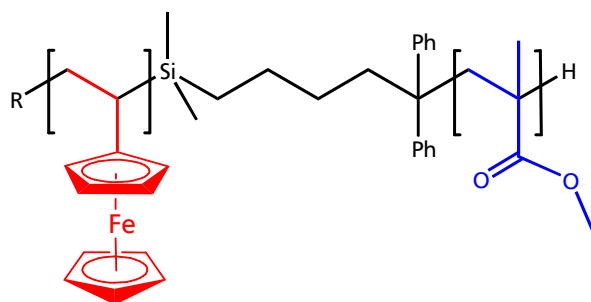
- [1] F. Ciardelli, E. Tsuchida, D. Wöhrle, "Macromolecule-Metal Complexes", Springer, Berlin 1996.
- [2] D. Wöhrle, A. D. Pomogailo, "Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties", Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [3] E. W. Neuse, H. Rosenberg, "Metallocene Polymers", Marcel Dekker, New York 1970, Ch. 4(1).
- [4] E. W. Neuse, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1981**, A16, 3.
- [5] W. Sieber, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, 60, 784.
- [6] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [7] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [8] A. Togni, T. Hayashi, "Ferrocenes", VCH, Weinheim 1994.
- [9] For a more detailed view of the period from 1950–1990, see: [9a] A. S. Abd-El-Aziz, I. Manners, Eds., "Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers", Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey 2007; [9b] C. E. Carraher, A. Abd-El-Aziz, C. Pittman, J. Sheats, M. Zeldin, "A Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers", Wiley, New York 2003; [9c] M. Rehahn, "Organic-Inorganic Hybrid Polymers", in: *Synthesis of Polymers*, A.-D. Schlüter, Ed., Wiley-VCH, Weinheim 1999, p. 319; [9d] M. Rehahn, *Acta Polym.* **1998**, 49, 201.
- [10] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246.
- [11] I. Manners, "Synthetic Metal-Containing Polymers", Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [12] I. Manners, *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 371.
- [13] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5082.
- [14] C. U. Pittman, J. C. Lai, D. P. Vanderpool, *Macromolecules* **1970**, 3, 105.
- [15] C. U. Pittman, A. Hirao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 1677.
- [16] C. U. Pittman, A. Hirao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 1197.
- [17] C. U. Pittman, C. C. Lin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 271.
- [18] G. C. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 650.
- [19] D. Kalita, M. Morisue, Y. Kobuke, *New J. Chem.* **2006**, 30, 77.
- [20] R. E. Bozak, M. E. Prater, R. J. Hicks, *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 427.
- [21] J. E. Guillet, A. N. Stein, *Macromolecules* **1970**, 1, 105.
- [22] K. Tsubakiyama, T. Matsuo, T. Sasaki, K. Yoshida, T. Fujimura, A. Araki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 173.
- [23] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 833.
- [24] C. Kloninger, D. Knecht, M. Rehahn, *Polymer* **2004**, 45, 8323.
- [25] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, 37, 8319.
- [26] U. Datta, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1615.
- [27] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, 37, 1720.

8.2. Silacyclobutan-vermittelte Reaktivierung schlafender Polyvinylferrocen-Anionen zur Synthese neuartiger, metallhaltiger Blockcopolymere

Im folgenden Abschnitt wird auf die Probleme bei der anionischen Polymerisation des Vinylferrocens eingegangen. Untersuchungen im Zuge dieser Arbeit zeigten, dass die aktiven Ketten der Poly(vinylferrocen)-Makro-Anionen in eine Art „schlafenden“ Zustand übergehen und eine Polymerisation zu hohen Molekulargewichten sowie eine Blockcopolymersation mit anderen Monomeren über eine einfache sequentielle Monomerzugabe nicht möglich sind. Es wurden Bedingungen zur Endfunktionalisierung der lebenden Ketten über die sogenannte Carbanionenpumpe entwickelt, um diese „schlafenden“ Ketten wieder zu reaktivieren. Das Gelingen der quantitativen Endfunktionalisierung wurde über MALDI-TOF-MS bewiesen.

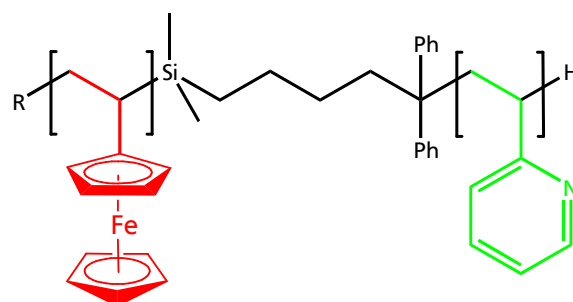
Auf diese Weise war es möglich, die reaktivierten Poly(vinylferrocen)-Ketten zu Blockcopolymeren mit Poly(methylmethacrylat) und Poly(2-vinylpyridin) umzusetzen. Erste Untersuchungen zum thermischen und morphologischen Verhalten ergaben, dass sowohl PVFc-*b*-PMMA als auch PVFc-*b*-P2VP eine Mikrophasenseparation zeigen. Bemerkenswert ist, dass das ferrocenhaltige Blockcopolymer mit PMMA eine sehr hohe thermische Stabilität im Vergleich zu reinem PMMA aufweist. Eine Mikrophasenseparation des PVFc-*b*-PMMA konnte durch das Auftreten von Kugelmorphologien bei TEM-Untersuchungen bewiesen werden.

Des Weiteren wurden Untersuchungen des amphiphilen Blockcopolymers PVFc-*b*-P2VP in verschiedenen Lösungsmitteln und in leicht saurem Medium durchgeführt. Die gebildeten Strukturen wurden über sogenannte Drop-Casting-Methoden und anschließenden TEM-Untersuchungen charakterisiert. Je nach Lösungsmittel bilden sich dabei vesikuläre oder mizellare Gebilde.



Poly[vinylferrocen-*b*-(methylmethacrylat)]

PVFc-*b*-PMMA



Poly[vinylferrocen-*b*-(2-vinylpyridin)]

PVFc-*b*-P2VP

Silacyclobutane-Mediated Re-Activation of “Sleeping” Polyvinylferrocene Macro-Anions: A Powerful Access to Novel Metalloblock Copolymers

Markus Gallei, Roland Klein, and Matthias Rehahn*

Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 22, D-64287 Darmstadt, Germany

Received September 21, 2009; Revised Manuscript Received December 21, 2009

ABSTRACT: Little advantage has been taken so far of the manifold promising options provided by the living anionic polymerization of vinylferrocene. The major reason is that the propagating polyvinylferrocene (PVFc) chains suffer loss of reactivity in the oligomeric state already, and even can change into a “sleeping” mode prior to complete monomer consumption. Formation of broadly distributed and/or constitutionally inhomogeneous products is the consequence. Here we report on the efficient reactivation of the deactivated or sleeping PVFc macro-anions by their simultaneous treatment with 1,1-dimethylsilacyclobutane and 1,1-diphenylethylene. We demonstrate the efficiency of this procedure by synthesizing PVFc-based diblock copolymers with poly(methyl methacrylate) and poly(2-vinylpyridine), respectively, using sequential monomer addition protocols.

Introduction

Ferrocene-containing polymers attract much attention because of their unique mechanical, (electro)chemical, (opto-)electronic, and magnetic properties.^{1–13} Plenty of synthetic strategies have been tested in order to provide broader access to polymeric metallocenes. However, there is still urgent need for more powerful living or controlled chain-propagation protocols, resulting in really well-defined and high-molecular weight products. Appropriate consideration of the complex reactivity profile of ferrocene-based monomers is one key to overcoming the highly persisting limitations. Manners’ discovery of living ring-opening polymerization of *ansa*-metallocenophanes^{14–16} and Pittman’s^{17–20} attempts in the field of anionic polymerization of ferrocenylmethyl (meth)acrylates—pioneering studies from the early 1970s which were further developed by us into a truly living methodology quite recently^{21,22}—represent two of the still very scarce examples exhibiting success worth mentioning up to now. A third promising metallo-monomer, which is potentially highly useful in living polymerizations, is vinylferrocene (VFc). This is available in high yields and excellent purities by convenient syntheses, and was already proved to be polymerizable in the 1950s using free radical processes.²³ Moreover, random copolymers with e.g. styrene,²⁴ vinyl acetate,²⁴ *N*-vinylpyrrolidone,²⁵ *N*-vinylcarbazole,²⁶ methyl methacrylate,²⁴ maleic anhydride,²⁷ acrylonitrile,²⁴ and vinylanthracene²⁸ were prepared, and even TEMPO-mediated controlled radical VFc-polymerization has been shown to provide access to PVFc homopolymers and block copolymers.²⁹ In all these cases, however, average molar masses of above $M \approx 4000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ are hardly accessible. ESR and Moesbauer spectroscopy indicate that the ferrocene moieties undergo redox reactions that affect the radical chain growth.^{30–32} Moreover, further physical and chemical effects might limit proper radical chain growth in addition, and some of them might be similar to those discussed in the present paper.

Anionic VFc polymerization, on the other hand, was thought to be impossible for electronic reasons^{33–35} until Burkhardt and

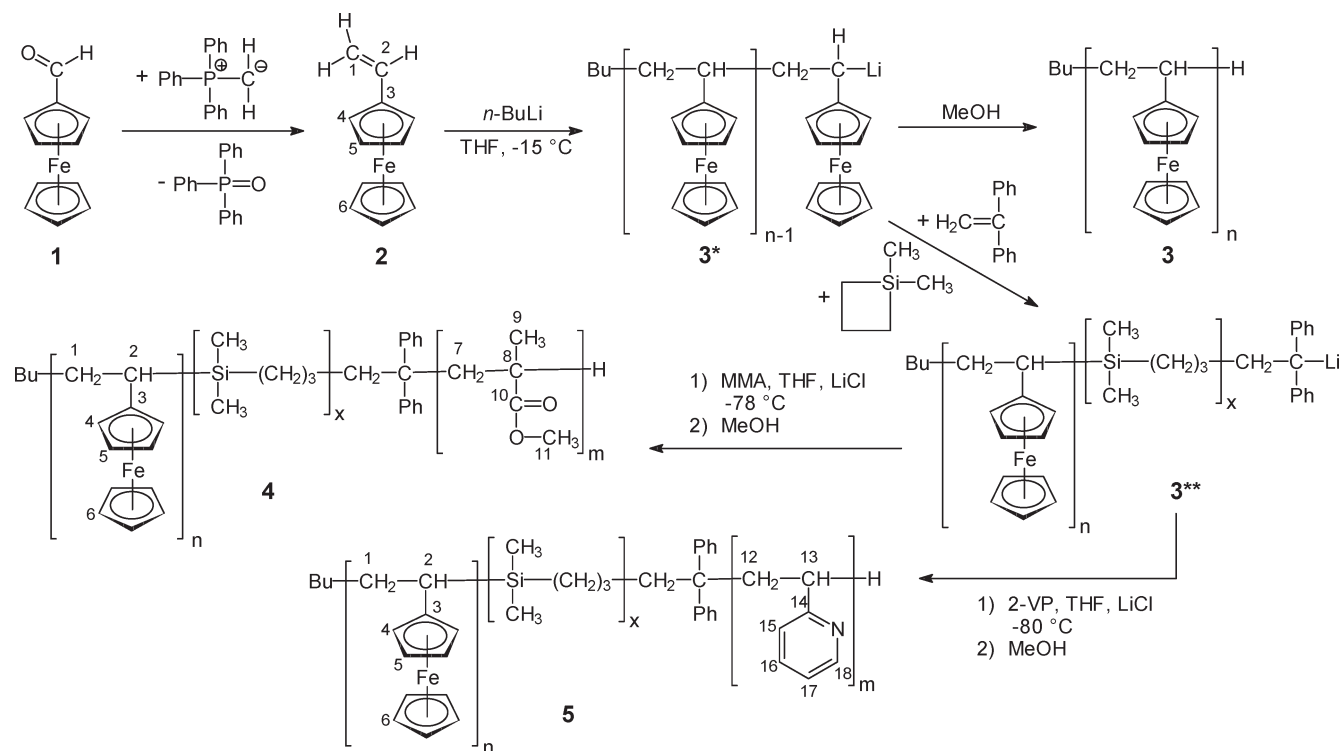
Nuyken proved the feasibility even of that approach in the early 1990s. Narrowly distributed PVFc homopolymers as well as block copolymers with styrene, methyl methacrylate and propylene sulfide were described.^{36,37} After that discovery, however, there was a break of 15 years in the literature on anionic PVFc synthesis. Balsara³⁸ and Faust^{39–41} were the next who took advantage of that pioneering work: VFc block copolymers were synthesized with polyisoprene and polyisobutylene, respectively. Nevertheless, there are currently still fewer than ten serious papers in the open literature dealing with aspects of anionic VFc polymerization and characterization of the resulting products.

Careful reading of the published reports leads to the conclusion that hesitant application of anionic VFc polymerization is primarily because this reaction suffers from severe drawbacks and limitations: as long as the growing species are in the oligomeric state, for example, chain propagation proceeds rapidly and smoothly, with almost quantitative monomer conversion. However, the rate of chain propagation collapses as soon as the molar mass of the growing macro-anions exceeds values of around $M \approx 3000\text{--}5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Finally, in the molar-mass regime above $M \approx 8000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, chain propagation stops completely prior to quantitative monomer conversion—though the chains are unambiguously still “alive”. In entries targeted to PVFc’s of $M \approx 9000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, for example, propagation already typically stops after a monomer consumption of 75%, but chain growth restarts instantaneously if additional VFc monomer is added to the reaction mixture.^{36,37} Facing strange features like this, the lack of reports describing high-molecular-weight PVFc homopolymers or even well-defined block copolymers containing larger PVFc segments is hardly a surprise.

In the course of our studies dealing with anionic VFc polymerization, we have been able to reproduce all of the above characteristics. On the basis of careful analysis of the observed features, we have postulated a working hypothesis rationalizing why the initially rapidly growing PVFc oligomers change into less reactive states with increasing chain lengths and reaction times, and why they end in an essentially inactive—though still living—state, which we call “sleeping” in the following. On the basis of

*Corresponding author. Fax: +49/(0)6151/16 4670. E-mail: mrehahn@dkf.tu-darmstadt.de.

Scheme 1. Overview of the Syntheses Studied in This Work



this hypothesis, we have been trying to identify efficient measures allowing smooth and quantitative reactivation of the PVFc macro-anions for subsequent conversion in, e.g., block copolymer syntheses.

Recently, we demonstrated that the so-called “carbanion-pump” technique is a powerful tool for the preparation of well-defined block copolymers from polyferrocenylsilane (PFS) macro-anions, which also suffer from insufficient reactivity in some block copolymer syntheses.^{42–48} mixtures of 1,1-dimethylsilacyclobutane (DMSB) as the activating species and 1,1-diphenylethylene (DPE) as the end-capping agent were added to the PFS macro-anions prior to the second monomer. Since exciting results were obtained for PFS, we decided to analyze whether similar improvements are also feasible for the “sleeping” PVFc macro-anions. In the present paper, we report on the benefits offered by that carbanion-pump technique when adapted to the synthesis of PVFc-based diblock copolymers with poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(2-vinylpyridine) (P2VP) as the respective second blocks.

Experimental Section

Materials. All chemicals and solvents were purchased from Acros, Aldrich and Strem chemical companies. Ferrocene carbaldehyde (p.a. grade) was purchased from Sigma-Aldrich chemical company and used as received. Methyl methacrylate (MMA) and 2-vinylpyridine (2 VP) were purified by 2-fold distillation over calcium hydride. In the case of MMA, triethyl aluminum (25 wt % in hexane) was subsequently added dropwise until a permanent yellowish color appeared. Prior to use, the monomers were freshly distilled from those solutions. 1,1-Diphenylethylene (DPE) was distilled after titration with *n*-BuLi from the deeply red solution. 1,1-Dimethylsilacyclobutane (DMSB) was stirred over CaH₂, distilled, and stored in a glovebox at -15 °C. THF and lithium chloride were dried and deoxygenated following standard procedures. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany.

Methods. All syntheses were carried out under an atmosphere of purified nitrogen or argon, using Schlenk technique or a

glovebox equipped with a Coldwell apparatus. NMR spectra were recorded using a Bruker ARX 300 NMR spectrometer working at 300 MHz (¹H NMR) and 75 MHz (¹³C NMR), and on a Bruker DRX 500 NMR spectrometer working at 500 MHz (¹H NMR) and 125 MHz (¹³C NMR). NMR chemical shifts are given relative to tetramethylsilane, the signal assignment was carried out according to the numbering of protons and carbons as specified in Scheme 1. Standard SEC was performed with THF as the mobile phase (flow rate 1 mL·min⁻¹) on a Mixed Gel column set from PL (PL Mixed Gel B, PL Mixed Gel C, PL Mixed Gel D) or an SDV column set from PSS (SDV 1000, SDV 100000, SDV 1000000) at 30 °C. Calibration was carried out using polystyrene (PS; from Polymer Standard Service (PSS), Mainz) and PVFc (self-made) calibration standards. For the SEC–MALLS experiments, a system composed of a Waters 515 pump (Waters, Milford, CT), a TSP AS100 autosampler, a Waters column oven, a Waters 486 UV detector operating at 254 nm, a Waters 410 RI-detector, and a DAWN DSP light scattering detector (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. For data acquisition and evaluation of the light-scattering experiments, Astra version 4.73 (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. The light-scattering instrument was calibrated using pure toluene, assuming a Rayleigh ratio of 9.78 × 10⁻⁶ cm⁻¹ at 690 nm. An injection volume of 118 μL, a sample concentration of 1–2 g·L⁻¹, a column temperature of 35 °C, and a THF flow rate of 1 mL·min⁻¹ was used, and SEC analysis was performed on a high resolution column set from PSS (SDV 5 μm 10⁶ Å, SDV 5 μm 10⁵ Å, SDV 5 μm 1000 Å). DSC measurements were carried out using a Mettler-Toledo DSC822^c equipped with a TSO801R0 autosampler. A scan rate of 5 K·min⁻¹ was employed. *T_g* values were determined from the inflection points of the change in heat capacity. TEM experiments were carried out using a Zeiss CEM 902 electron microscope operating at 80 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from ProScan Inc. in bright field mode. Camera control was computer-aided using the Vario Vision software 3.2 from LEO. The sample preparation was carried out as described in the Results and Discussion. No staining was required.

Table 1. Comparison of M_n Values of PVFc Determined Using SEC in THF, Once Calculated Using PS Calibration Standards and Once Determined Using MALLS Detection^a

PVFc molar mass (in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) determined using PS standards	1000	1550	3200	5100	6800
PVFc molar masses (in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) determined using MALLS	1000	4150	7500	9600	9900

^a A value of $dn/dc = 0.186$ was determined for the PVFc homopolymers and used for MALLS evaluation. PVFc does not absorb at a wavelength of $\lambda = 658$ nm, which was used for MALLS detection, but absorbs at $\lambda \leq 550$ nm only.

Vinylferrocene (VFc), 2. In a dry 1 L Schlenk flask equipped with a rubber septum and a stirring bar, a suspension of 12.3 g (31.6 mmol, 1.35 equiv) methyltriphenylphosphonium iodide (crystallized from isopropanol) and dry THF (350 mL) is cooled at -60°C . A solution of *n*-butyl lithium (*n*-BuLi) in hexane (1.6 M, 57.3 mL, 35.8 mmol, 1.53 equiv) is added dropwise over a period of 10 min. The orange solution is allowed to warm up to room temperature and stirred further for approximately 15 min. When all solid material is dissolved, the solution is cooled at -60°C again. Ferrocene carbaldehyde **1** (5.01 g, 23.4 mmol, 1 equiv), dissolved in dry THF (20 mL), is added slowly. The resulting solution is allowed to warm up to room temperature and stirred overnight. Diethyl ether (200 mL) is added, the mixture is washed with distilled water (5×200 mL) and dried (Na_2SO_4). After filtration, the solvent is removed, and the solid orange residue is dissolved in hexane and filtered over a pad of silica gel. After removal of the solvent, the obtained solid is sublimed (1×10^{-3} mbar, oil-bath temperature: 40°C). Quite pure VFc (**2**) is obtained in 96% yield (4.77 g, 22.5 mmol). Prior to its polymerization, further purification is indicated: **2** is dissolved in dry hexane and stirred over CaH_2 at room temperature for 8 h. After removal of the solvent, the solid is sublimed (1×10^{-3} mbar, oil-bath temperature: 40°C). The yield of highly pure monomer **2** is 89% (4.41 g, 20.8 mmol); ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 4.11$ (s, 5H, H^a), 4.23 (t, 2H, H^b , $J^3 = 1.73$ Hz), 4.39 (t, 2H, H^c , $J^3 = 1.73$ Hz), 5.04 (d, 1H, H^{1a} , $^3J = 10.72$ Hz), 5.35 (d, 1H, H^{1b} , $^3J = 17.52$ Hz), 6.42 (dd, 1H, H^2 , $J^3 = 10.72$ Hz (cis), $J^3 = 17.52$ Hz (trans)). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 66.70$ (C^4), 67.95 (C^3), 68.69 (C^5), 69.24 (C^6), 111.09 (C^1), 134.69 (C^2).

Polyvinylferrocene (PVFc), 3. In an ampule equipped with a stirring bar, pure VFc (**2**) is dissolved in dry THF. The solution is cooled to -15°C , and the indicated volume of a solution of *n*-BuLi in hexane (1.6 M) is added quickly. After complete chain growth (see Table 1), the PVFc chains are terminated using degassed methanol, and the mixture is allowed to warm up to room temperature. The entry is poured into a 10-fold excess of methanol. The formed PVFc precipitates nearly quantitatively (yield depends on the targeted molar mass, see Table 1 for example), is collected by filtration, washed with methanol, and dried in vacuo. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0.80$ – 2.70 ($\text{H}^{1,2}$), 3.65–4.55 (H^{4-6}). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 33$ (C^1), 43 (C^2), 67 ($\text{C}^{4,5}$), 68.5 (C^6), 95.5 (C^3).

DMSB-Mediated DPE-End-Capping of Living PVFc Anions. At -15°C , DPE (2 equiv with respect to the living chains **3***) is added to the PVFc macro-anions, immediately followed by 1 equiv of DMSB. The resulting deeply red solution is stirred at -15°C for 2 min and then allowed to warm up to room temperature. Now, it is ready to be used as macroinitiator for monomers like MMA or 2 VP.

Starting Materials Used for the Preparation of a DPE-End-Capped PVFc of $M_n \approx 3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. VFc (**2**) (600 mg, 2.83 mmol), THF (15 mL), *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 125 μL , 200 μmol , 1 equiv), DPE (71 μL , 400 μmol , 2 equiv), and DMSB (26 μL , 200 μmol , 1 equiv) were used.

Poly(vinylferrocene-*b*-methyl methacrylate) (PVFc-*b*-PMMA), 4. The solution of the DPE-end-capped PVFc macroinitiator is diluted with THF (20 mL) and cooled to -78°C . A solution of LiCl in dry THF (0.142 M) is added (10 equiv. with respect to the living chain ends), followed by a precooled (-78°C) solution of MMA in THF (1:1 v/v; to be added quickly). The reaction mixture is stirred at -78°C for 2 h in order to ensure complete conversion. The active chains are terminated by degassed

methanol, the mixture is allowed to warm up to room temperature and then poured into a 10-fold excess of *n*-hexane. The formed diblock copolymer precipitates quantitatively, is collected by filtration, washed with *n*-hexane, and dried in vacuo.

Starting Materials Used for a Diblock Copolymer 4 of an Overall $M_n \approx 12000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Composed of a $2500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PVFc Block and a $9500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PMMA Block. VFc (**2**) (300 mg, 1.41 mmol), THF (10 mL), *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 75 μL , 120 μmol); DPE (42 μL , 240 μmol , 2 equiv); DMSB (16 μL , 120 μmol , 1 equiv); MMA (1.49 g, 14.89 mmol), THF (20 mL), and LiCl in THF (0.142 M in THF, 1.2 mmol, 5.2 mL, 5.9 equiv) were used.

Poly(vinylferrocene-*b*-(2-vinylpyridine)) (PVFc-*b*-P2VP), 5. The solution of the DPE-end-capped PVFc macroinitiator is diluted with THF (20 mL) and cooled to -80°C . A solution of LiCl in THF (0.142 M) is added (10 equiv. with respect to living chain ends, followed by a precooled (-80°C) solution of 2 VP in THF (1:1; to be added quickly). The reaction mixture is stirred at -80°C for 2 h. Afterward, the active chain termini are terminated by degassed methanol, the mixture is allowed to warm up to room temperature and then poured into a 10-fold excess of *n*-hexane. The formed diblock copolymer precipitates quantitatively, is collected by filtration, washed with *n*-hexane, and dried in vacuo.

Starting Materials Used for a Polymer 5 of an Overall $M_n \approx 10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Composed of a $1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PVFc Block and a $8500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ P2VP Block. VFc (**2**) (290 mg, 1.37 mmol), THF (10 mL), *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 121 μL , 193 μmol); DPE (68 μL , 386 μmol , 2 equiv); DMSB (25 μL , 193 μmol , 1 equiv); 2 VP (1.55 g, 14.74 mmol), THF (20 mL), and LiCl in THF (0.307 M in THF, 5.0 mL, 1.54 mmol, 7.98 equiv) were used.

Starting Materials Used for a Polymer 5 of an Overall $M_n \approx 36000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Composed of a $5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PVFc Block and a $31000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ P2VP Block. VFc (**2**) (500 mg, 2.36 mmol), THF (15 mL), *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 63 μL , 100 μmol); DPE (35 μL , 200 μmol , 2 equiv); DMSB (13 μL , 100 μmol , 1 equiv); 2 VP (3.10 g, 29.48 mmol), THF (35 mL), and LiCl in THF (0.307 M in THF, 3.2 mL, 0.982 mmol, 9.82 equiv) were used.

Results and Discussion

Monomer Synthesis. Two efficient pathways are known for the synthesis of VFc (**2**). One of them proceeds via dehydration of 1-ferrocenylethanol using aluminum oxide,²³ the other one starts from ferrocene carbaldehyde **1** and involves a Wittig reaction:⁴⁹ first, methyltriphenylphosphonium iodide is treated with *n*-BuLi, and the resulting ylide is then converted with ferrocene carbaldehyde **1** (Scheme 1). The latter approach was selected for our studies because it promised higher yields. Indeed, fairly pure vinylferrocene **2** was obtained in 96% yield using the standard recipe. However, additional purification proved to be indicated for successful anionic polymerization: hence, **2** was stirred in dry hexane with an excess of CaH_2 . After removal of hexane, the residue was sublimed under reduced pressure. Highly pure monomer **2** was isolated in 89% yield.

PVFc Homopolymer Synthesis. Following basically the original procedure described by Burkhardt and Nuyken,^{36,37} we studied the progress of the living anionic VFc polymerization by treating the pure monomer **2** in dry THF at different temperatures, with different monomer concentrations, and with different amounts of initiator (*n*-BuLi). After

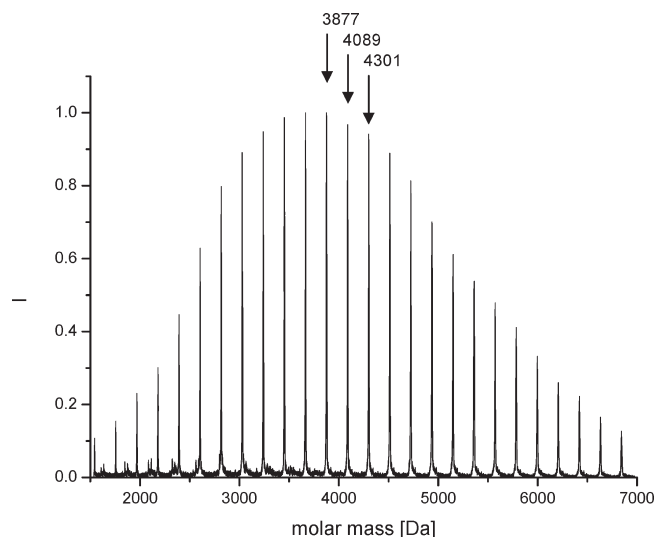


Figure 1. MALDI TOF mass spectrum of a PVFc (**3**) sample having an average molar mass $M_n \approx 3900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($P_n \approx 18$) and an SEC polydispersity index $\text{PDI} = 1.03$; the mass of an *n*-butyl fragment (C_4H_9) is 57 and that of a VFc repeating unit is 122.

termination and precipitation in methanol, the formed PVFc's (**3**) were characterized using NMR spectroscopy, MALDI–TOF mass spectrometry, and size-exclusion chromatography (SEC). In the NMR spectra, we observed broad and unstructured absorptions in the correct intensity ratios at the expected chemical shifts. The development of the molar masses over reaction time, as monitored using SEC and MALDI, also reconfirmed the published reaction conditions as being highly appropriate.

Excellent agreement with the reported kinetic data was found in particular for entries carried out at temperatures from -25 to 0°C , for monomer concentrations of 0.1 – $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and for PVFc molar masses below $M \approx 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.⁵¹ Moreover, we proved polystyrene (PS) standards to give exhaustively misleading values of the PVFc molar masses when used for SEC calibration. Therefore, we analyzed selected PVFc samples using an SEC instrument equipped with a multiple-angle laser light-scattering (MALLS) detector, and took advantage of those samples as additional calibration standards in subsequent studies. Table 1 compares some values of M_n determined by SEC using PS standards with those obtained using MALLS detection.

The data shown in Table 1 disclose the PVFc chains to feature considerably smaller hydrodynamic volumes compared to e.g. PS chains of identical contour length. In other words, PVFc is rather weakly solvated even in powerful solvents like THF—which is the usually applied solvent for SEC analysis and polymer synthesis—and assumes a quite compact coil conformation even therein. Compact coil conformation in combination with limited segmental dynamics—as is also reflected by the rather high PVFc glass-transition temperatures⁵²—also provides a reasonable explanation for the unusually broad and ill-resolved ^1H and ^{13}C NMR absorptions obtained for all PVFc's exceeding molar masses of $M \approx 1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Finally, MALDI mass spectrometry also proved the anionic chain growth to proceed very homogeneously for PVFc samples of moderate molar masses: there is just one sequence of mass peaks observable, representing the polymer-homologous series of $\text{Bu}-[\text{VFc}]_n-\text{H}$ chains **3** bearing an *n*-butyl (Bu) initiator fragment at one end and hydrogen at the other. As an example, Figure 1 shows the MALDI mass spectrum of a

Table 2. Results of Representative Entries Leading to PVFc (**3**) of Different Molar Masses^a

reaction temperature ($^\circ\text{C}$)	-10	-10	-10
conversion of monomer VFc (%) ^b	97	94	91
reaction time (h)	7	12	48
$M_n [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]^c$	4166	7542	29 710
PDI ^c	1.10	1.12	1.49

^a $[\text{VFc}]_0 = 40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} = 0.189 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^bGravimetric determination of the yields; the given data include all solid material obtained after pouring the reaction mixture into an excess of methanol (where only monomeric VFc (**2**) remains dissolved). ^cGPC–MALLS.

PVFc (**3**) having an average molar mass $M_n \approx 3900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($P_n \approx 18$) and a polydispersity index $\text{PDI} = 1.03$.

All in all, the above investigations verified the results published in the literature. Even monomer conversion of above 97% could be reproduced—provided that the targeted PVFc molar masses were below $M \approx 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. If the intended PVFc molar mass rose above the mentioned limit, on the other hand, quantitative monomer conversion proved to be impossible: in fact, the higher the aspired molar mass, the higher the amount of monomer left unconverted even after very long reaction times under the best known reaction conditions (approximately 5% for PVFc (**3**) with $M \approx 5000$ – $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and approximately 10% for PVFc (**3**) with $M > 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; see Table 2). Keeping in mind this strange feature, it is neither a surprise that the PVFc (**3**) with the highest molecular weight we could realize so far had an M_n of $29700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and an M_w of $44600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, nor the fact that its PDI is around 1.50, which is significantly larger than those of shorter PVFc chains, where values of 1.03 – 1.10 are typically observed.

Triggered by the obvious limitations associated with the standard reaction procedure developed so far, we varied the reaction temperature and the solvent systematically, and we added coordinating species such as crown ethers or *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA) to the reaction mixtures. However, all these measures failed: when VFc polymerization was attempted in THF at room temperature, for example, no polymer formation was observed, but unchanged monomer was isolated after work-up. We assume that the *n*-BuLi deprotonates the ferrocene moieties under these conditions, leading to anionic species which are unable to induce PVFc chain growth. When reaction temperature was below room temperature but above 0°C , some PVFc could be obtained, but it showed a rather broad PDI. The PDIs decreased with decreasing reaction temperature, which was interpreted as a further hint toward side reactions being in operation at ambient temperature. At very low temperatures, finally, side reactions proved to be suppressed, but the rate of PVFc chain growth drops down tremendously as well. All in all, reaction temperatures in the range from -15 to -25°C seem indeed the best choice for PVFc formation in THF as the solvent. Addition of crown ethers or TMEDA neither accelerated the chain growth nor caused more complete monomer conversion in THF, in agreement with expectations.⁵⁰ On the contrary, broadening of the PDI was found. On the other hand, no PVFc was formed in weakly coordinating and less polar solvent systems such as diethyl ether, *n*-hexane/THF ($\sim 1:1$) or *n*-hexane/cyclohexane ($\sim 1:1$), but addition of crown ethers or TMEDA can induce anionic PVFc chain growth in these solvents. Nevertheless, the drawbacks and limitations associated with these latter solvent systems proved to be more pronounced than those of the original standard procedure. Therefore, we carried out all subsequent PVFc syntheses in THF as the solvent at -15°C .

Incomplete monomer conversion in spite of unambiguously continued existence of living chain ends, and progressive broadening of the molar-mass distributions with increasing PVFc chain lengths and reaction times indicate that side reactions come into play, which first lower the reactivity of the macro-anions **3*** progressively and finally convert them into an apparently sleeping state. In addition to this, there might be further side reactions in operation causing irreversible termination of the living chain-ends of **3***.

So far, there is no final statement possible concerning the chemical and physical backgrounds of the side processes leading to the less reactive, sleeping, and/or irreversibly terminated PVFc macro-anions **3***. However, aggregation seems to play a crucial role—maybe similar to what was proposed for the radical pathway years ago.^{30–32} For example, aggregation appears as the driving factor behind the observations that (i) essentially all entries of anionic PVFc synthesis turn turbid after a maximum reaction time of 1 h⁵³ and that (ii) continued stirring under the reaction conditions results in increasing amounts of powdery orange particles in the still intensively red and thus “living” solution. Profound SEC characterization of representative samples of the finally obtained product mixtures—that include the mentioned solid fractions formed under *in situ* conditions—resulted in molar-mass distribution curves showing, in addition to the expected intense peak representing the regular PVFc material **3**, a second broad distribution at huge molar masses, corresponding to apparent values $M \approx 10^6$ – 10^8 g·mol^{−1}.⁵³ It is reasonable to assume that this fraction has its primary origin in the aggregation of multiple PVFc chains, but it is unlikely that the material which precipitates during the PVFc growth is just an aggregate. Instead, there is evidence that the primary aggregates formed by the living PVFc chains **3*** undergo consecutive reactions during or after their appearance as solid particles, leading to chemically cross-linked polymeric micronetworks: if the mysterious solid was isolated prior to precipitation of the regular PVFc chains after complete PVFc synthesis, dispersed in THF, and analyzed using SEC, elugrams resulted that showed a rather weak peak at retention times corresponding to the molecularly dispersed dissolved PVFc single chains **3**, and a much more intensive second peak corresponding to the $M_{app} \approx 10^6$ – 10^8 g·mol^{−1} species. Obviously, a few regular PVFc chains **3** could be extracted out of this powdery solid during SEC sample preparation, but the major amount of the material remained an apparently unswollen, solid-like micropowder. In fact, it proved to be impossible to redissolve detectable amounts of the latter material in any tested solvent even if elevated temperatures were applied, or when reactive agents were added to the living polymerization mixtures that should undergo immediate conversion with any type of carbanionic species.

Two further observations seem worth mentioning in this respect: first, the dominant parameter determining the relative amounts of insoluble material formed in an entry is the reaction time. Second, insoluble material is also formed in entries targeting very low-molecular-weight PVFc's. That means that there is no significant contribution of the chain length to the unknown side reaction. Instead, it seems mainly driven by the anionic entities themselves—independent of what else is connected to them. In order to demonstrate this feature explicitly, we carried out a VFc polymerization designed (and verified) to give essentially quantitative monomer conversion after stirring at −15 °C for 10 h, and a PVFc of $M \approx 2500$ g·mol^{−1}. In this particular experiment, however, stirring at −15 °C was extended to 54 days under the

highly inert conditions of a well-performing glovebox. After this time, the overwhelming majority of the PVFc macro-monomers **3*** was still alive, leading to 91% yield of regular, readily soluble PVFc (**3**) after termination and isolation. Additionally, however, a 9 wt % quantity of the mysterious insoluble orange solid had formed—despite the distinctly oligomeric nature of the primary macro-anions **3***. The latter experiment also disproved all speculation concerning physical cross-links by persistent chain entanglements or partial crystallization as the origin of the insoluble products.⁵⁴ Instead, it underlines our understanding that it is a slow side reaction which produces chemically cross-linked and thus irreversibly insoluble side-products. Nevertheless, the process remains somehow mysterious, for example because it is not accompanied by a simultaneous increase in polydispersity of the regularly soluble PVFc material: if the assumed chemical cross-linking reaction proceeded at random between living macro-anions **3***, starting with regularly dissolved species and ending with the mentioned insoluble solids, SEC should indicate the appearance of additional peaks with increasing reaction times centered at double, triple, 4-fold,..., molar masses of the primary PVFc chains **3**. However, no one SEC run gave hints pointing toward such additional coupling products. Therefore, preaggregation of a minimum number of living chains **3*** to larger clusters seems to be the prerequisite of subsequent cross-linking resulting in the intractable solid. Summarizing, there is a slow side reaction in operation during anionic growth of PVFc **3*** which results in apparently chemically cross-linked insoluble micropowders.

The above side reaction, however, is definitively not the reason why the propagating macro-anions **3*** lose their reactivity in a progressive fashion during anionic PVFc synthesis, and finally end in a sleeping state despite incomplete monomer consumption, where they can survive for weeks, and from which they can restart continued PVFc chain growth if additional VFc (**2**) is added. Again, aggregation of the anionic centers of **3*** is very likely to play a key role in the progressive loss of reactivity, but in contrast to the irreversible side reaction discussed before, the PVFc chains already formed seem to additionally contribute to the latter process: the sleeping state is especially observed in those cases where high-molecular-weight PVFc chains were targeted. Facing the facts that (i) PVFc macro-anions **3*** having molar masses $M > 3000$ – 5000 g·mol^{−1} fall asleep as soon as the remaining amount of VFc monomer reaches a critical minimum value (approximately 5–10% of $[M]_0$), (ii) this critical value is the higher the larger the molar mass of the PVFc chains already formed, but (iii) the sleeping chains **3*** can continue their growth even after weeks if further VFc monomer **2** is added, the crucial question to be asked is: why is a minimum amount of monomeric VFc (**2**) essential to maintain reactivity of the PVFc macro-anions **3***? Let us speculate that this excess of VFc monomer **2** acts as a cosolvent for the otherwise weakly solvated PVFc chains, and/or as a coligand in the anion aggregates formed by the reactive chain termini of **3***. If **2** is playing the role of a coligand, it might perturb the structure of the otherwise too closed and/or too static macro-anion clusters, thereby maintaining sufficient reactivity for continued monomer addition steps. On the other hand, there is strong evidence from SEC and T_g that the PVFc chains attached to the aggregating macro-anions **3*** tend to form an only weakly solvated, and hence rather compact, immobile and impenetrable “shell” around their anion cluster, which is thicker and more impassable the longer the PVFc chains already formed are. Here, the excess of VFc (**2**) might act as a cosolvating species

for the PVFc segments, which maintains a minimum mobility and penetrability of this shell, and thus supports other monomer molecules to approach the anionic centers. On the basis of the evidence available, it seems that the synergistic combination of progressively perfect macro-anion aggregates surrounded by decreasingly penetrable shells of collapsed PVFc, which slow down the rate of PVFc chain growth until finally an apparently sleeping system results, and only sufficient excess of monomeric VFc in the reaction mixture are able to guarantee reactivity and accessibility of the aggregated macro-anions **3*** after extended reaction times and especially for PVFc's **3*** of higher chain lengths.

Further support of the proposed nature of the “sleeping” PVFc chains **3***, and of the role of excess monomer **2**, was expected from complementary studies where the PVFc macro-anions **3*** are used as macroinitiators in block copolymer syntheses. The next challenging question, therefore, was: under which conditions and to what extent the still active PVFc macro-anions **3*** on the one hand, and the sleeping PVFc macro-anions **3*** on the other, can be converted into well-defined block copolymer architectures. For synthetic and mechanistic reasons, but also because we were expecting fascinating properties of the resulting materials, we decided to test methyl methacrylate (MMA) and 2-vinylpyridine (2 VP) as the monomers for the second block.

Modification of the PVFc Macro-Anions for Block Copolymer Synthesis. If it is intended to polymerize monomers like MMA or 2 VP in a well-defined fashion by living anionic polymerization, it is necessary to adjust the reactivity of the initiating species appropriately. Instantaneous initiation of block growth has to be ensured as well as reliable suppression of undesired side reactions leading to premature termination. A highly advantageous initiating species for MMA and 2 VP chain growth is obtained for example when the original (macro-)carbanions are terminally modified using 1,1-diphenylethylene (DPE). Thus, it was the next task to end-cap the reactive termini of macro-anions **3*** quantitatively with a reagent like DPE, leading to modified macroinitiators like **3**** ($x = 0$ in Scheme 1). So we had to find out whether the active and/or sleeping PVFc macro-anions **3*** do react with DPE in a homogeneous fashion and how they can be activated appropriately if this is not the case.

In a first series of experiments, we tested whether end-capping of **3*** is possible just by adding DPE to the living PVFc chains as obtained from the anionic chain growth. Stirring for up to 24 h at different temperatures, termination using degassed methanol, and characterization of the isolated products using NMR spectroscopy and MALDI mass spectrometry resulted in the disappointing conclusion that only a minor fraction of the PVFc chains was end-capped by DPE, i.e., was represented by the general formula $\text{Bu}[\text{VFc}]_n\text{DPE-H}$ [mass peaks at $m/e = 4057 \pm x(212)$ in the MALDI spectrum shown in Figure 2]. The overwhelming majority of the PVFc chains, typically approximately 90%, had the constitution $\text{Bu}[\text{VFc}]_n\text{H}$ (mass peaks at $m/e = 3877 \pm x(212)$ in Figure 2) instead, meaning that no conversion had occurred with DPE under these conditions. Results like this were not only obtained for PVFc macro-anions **3*** of higher molar masses but—*nota bene*—for small oligomers **3*** as well! This either implies that 90% of the PVFc macro-anions **3*** were already dead when DPE was added, or they were still alive but insufficiently reactive and/or accessible at that time. If we remember that identical PVFc macro-anions **3*** continue the chain growth immediately and without a significant increase in the PDIs if further VFc (**2**) is added, the former explanation is not viable.

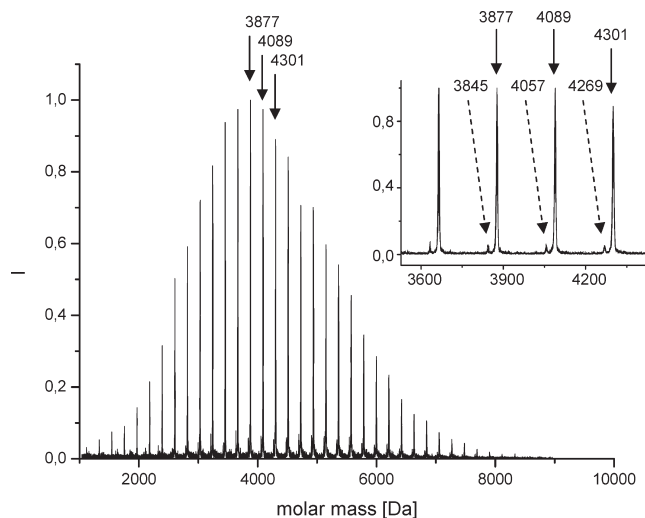


Figure 2. PVFc homopolymers obtained after treatment of **3*** with 2 equiv of DPE and termination with degassed methanol; the desired chains $\text{Bu}[\text{VFc}]_n\text{DPE-H}$ are represented by the mass peak series $m/e = 4057 \pm x(212)$, the unmodified chains $\text{Bu}[\text{VFc}]_n\text{H}$ by the mass peak series $m/e = 3877 \pm x(212)$; the average degree of polymerization of the PVFc chains under investigation was $P_n = 18$.

Formation of 10% DPE end-capped chains **3**** demonstrates on the other hand that macro-anions **3*** are basically able to add DPE. A reasonable interpretation which takes into consideration all experimental data, and which is in harmony with the observations during PVFc homopolymer synthesis as well, is based on the assumption that the approximately 90% PVFc macro-anions—the fraction which does not react with DPE—just suffer from insufficient reactivity and/or accessibility. Very importantly, moreover, these studies underline that loss of reactivity of the PVFc macro-anions **3*** already starts at a very early stage of VFc polymerization.

Let us remember our initial working hypothesis, which assumes progressive aggregation and shielding of the anionic centers of **3*** to be the cooperative reason for the macroscopically observed loss of reactivity. On the basis of this, the next idea was to first treat the PVFc macro-anions **3*** with a small-sized but highly reactive auxiliary agent, i.e., prior to the addition of DPE. Once a modified chain terminus is formed, basically changed aggregation behavior and accessibilities should result. Recently, we succeeded in solving related problems associated with insufficient macro-anion reactivity using the so-called carbanion-pump technique: when living polyferrocenylsilane was treated with a mixture of 1,1-dimethylsilacyclobutane (DMSB) and DPE, nearly 100% DPE end-capping was achieved after 1–3 DMSB addition steps (Scheme 2).

Therefore, an analogous procedure was tested for the reactivation of the PVFc macro-anions **3***: different amounts and ratios of DPE and DMSB were added to the reaction mixtures after complete VFc chain growth, the mixtures were stirred for different times at different temperatures, and finally the anions were terminated using degassed methanol (Scheme 1). Figure 3 shows a representative MALDI mass spectrum obtained after treating a sample of **3*** with DMSB/DPE at room temperature for 10 min. The fact that mass peaks corresponding to the $\text{Bu}[\text{VFc}]_n\text{H}$ series (mass peak series at around $m/e = 3877 \pm x(212)$ in Figure 2) are completely missing now allows the immediate conclusion that essentially all PVFc chains possess a modified end-group: we observe an intensive series of mass peaks

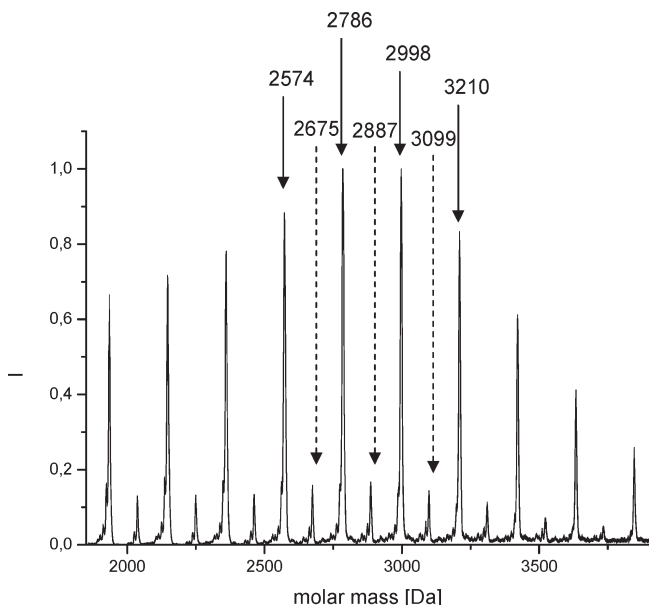
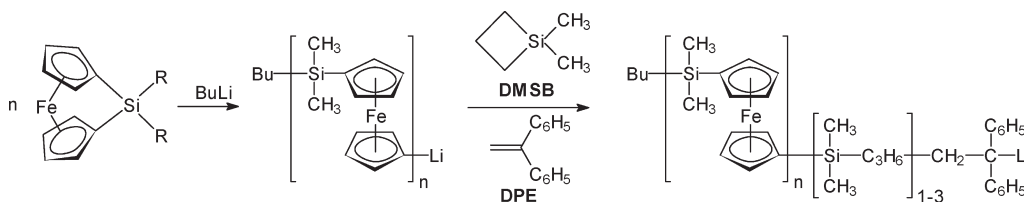
Scheme 2. DMSB Carbanion Pump Procedure Applied for DPE End-Capping of Living PFS Macro-Anions

Figure 3. PVFc homopolymer obtained after treatment of the living macro-anions **3*** with a mixture of DMSB and DPE. Chains of general structure $\text{Bu}-[\text{VFc}]_n-\text{DPE}-\text{H}$ are represented by the mass peak series $m/e = 2786 \pm x(212)$, those having the general structure $\text{Bu}-[\text{VFc}]_n-\text{DMSB}-\text{DPE}-\text{H}$ by the mass peak series $m/e = 2887 \pm x(212)$; the mass of a DPE unit is 180, that of a DMSB unit is 100, and the P_n of the PVFc was 12.

at $m/e = 2786 \pm x(212)$, and another homologous series with lower intensity at $m/e = 2887 \pm x(212)$. Detailed analysis of these mass peaks, however, resulted in a further surprise: it is the minority fraction (approximately 10% of the material) which has the expected constitution $\text{Bu}-[\text{VFc}]_n-\text{DMSB}-\text{DPE}-\text{H}$ ($m/e = 2887 \pm x(212)$) bearing a DMSB unit between the PVFc chain and the terminal DPE moiety. It was our understanding of the carbanion-pump operating mode so far that at least one DMSB molecule must add to a macro-anion prior to the terminal addition of a DPE moiety. Contrary to this expectation, the overwhelming majority of the PVFc chains is end-capped by a DPE moiety, but has no DMSB fragment in its penultimate position, i.e. is represented by the general formula $\text{Bu}-[\text{VFc}]_n-\text{DPE}-\text{H}$.

In case of DMSB-supported DPE end-capping of PFS macro-anions following Scheme 2, we had never observed evidence of direct linkage of DPE and PFS macro-anions. Instead, up to three DMSB moieties added to the PFS macro-anions prior to final DPE addition. These contradictory observations underline once more that the reason for slow conversion of DPE with living PFS and PVFc macro-anions, respectively, is basically different: whereas the highly flexible and readily soluble PFS macro-anions suffer intrinsically from insufficient reactivity, the PVFc macro-anions **3*** can basically provide sufficient reactivity for DPE addition, but aggregation and/or shielding effects nevertheless result in unsatisfactory end-capping efficiencies. Luckily,

penetration of very few DMSB moieties into the partially deactivated or sleeping PVFc aggregates followed by their reaction with possibly one single macro-anion **3*** already seems sufficient to trigger decay of the whole aggregate, and thus also changes all other macro-anions **3*** participating at the respective aggregate to reactive.⁵⁵ In conclusion, the investigations dealing with DMSB-triggered reactivation of PVFc macro-anions **3*** provided valuable further support for our initial hypothesis, describing the unusual reactivity profile observed for anionic VFc polymerization to be the result of the pronounced aggregation tendency of the anionic chain termini of **3*** in combination with shielding effects induced by the weakly solvated, collapsed and rather inflexible PVFc chains that form an outer shell around their anion aggregates. Also, the end-capping studies showed that deceleration of chain growth already starts at a very early stage of VFc polymerization but is manifested only after longer reaction times and with higher PVFc chain lengths in the case of VFc homopolymerizations.

At this point, one might ask whether addition of DMSB, either in combination or without DPE, is able to push incomplete VFc conversion during the synthesis of high-molecular-weight PVFc to completeness by adding to the “sleeping” PVFc macro-anions **3*** and thus formation of a more reactive DMSB (or DPE) anionic chain terminus. With the help of various model reactions and MALDI mass spectrometry we could demonstrate that neither the anionic DMSB chain termini nor their DPE analogues are able to add VFc monomer. Thus, both types of end-capped PVFc macro-anions are not reactive enough for inducing continued PVFc chain growth.

Diblock Copolymer Syntheses. The next task in the present study was syntheses of AB diblock copolymers using the DPE-terminated PVFc macro-anions **3**** as an initiator, i.e., following sequential monomer addition protocols. An optimized DMSB/DPE end-capping procedure was developed for that purpose, which is treatment of **3*** with 2 equiv of DPE and 1 equiv of DMSB for 2 min at -15°C , followed by allowing the reaction mixture to warm up to room temperature. The deep red solutions of **3**** obtained can be stored for several days at room temperature without any deactivation or termination and were used to synthesize the desired diblock copolymers.

PVFc-*b*-PMMA Diblock Copolymers 4. For the synthesis of PVFc-*b*-PMMA diblock copolymers **4**, the THF solution of DPE end-capped PVFc macro-anions **3**** having molar masses in the range of $1500 \leq M \leq 20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ were cooled to -78°C . LiCl was added followed by the indicated amounts of MMA. After stirring at -78°C for 2 h, the conversions were complete and the living chains were terminated. Back at room temperature, the polymeric materials were precipitated as orange solids in *n*-hexane in essentially quantitative yields. The remaining hexane solutions were colorless for shorter PVFc segments and slightly orange for longer PVFc segments, due to monomeric VFc (**2**) that remained unconverted in the synthesis of the A-block.⁵⁶ NMR spectroscopy confirmed both the homogeneous

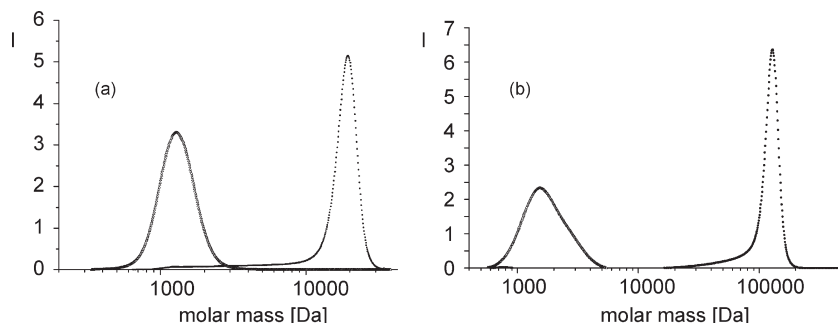


Figure 4. SEC traces (vs PS standards) of PVFc-*b*-PMMA diblock copolymers **4** with (a) an $M \approx 2200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PVFc block and an $M \approx 10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PMMA block (●) and (b) an $M \approx 5100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PVFc block and an $M \approx 107600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PMMA block (●), both together with the SEC trace of the precursor PVFc block (Δ).

constitution and the expected composition of the PVFc-*b*-PMMA block copolymers **4** obtained (the PMMA block was shown to be predominantly syndiotactic). Moreover, NMR spectroscopy allowed identification of the absorptions of both the butyl initiator fragment and the (DMSB)/DPE linker moiety in the case of rather low-molecular-weight block copolymers **4**.

Although NMR spectroscopy delivers valuable information about the constitution, configuration, and overall composition of the formed materials, it cannot provide ultimate proof of block formation nor quantification of the blocking efficiency. SEC is the method of choice for gaining these key data as well. Figure 4a shows the SEC traces of a diblock copolymer **4** composed of a PVFc block having $M \approx 2200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($M_{\text{app}} \approx 1200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ vs PS standards) and a PMMA block with $M \approx 10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, and of its PVFc precursor **3** (again with calibration vs PS standards). Figure 4b shows the analogous curves for a sample **4** having a PVFc block of $M \approx 5100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PVFc calibration; PDI 1.12) and a PMMA block molar mass of $M \approx 107600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PS calibration; PDI 1.07).⁵⁷ It is important to note that the copolymer samples were not purified prior to SEC analysis but reflect the representative product mixture formed in the respective entry.

In both cases, there is almost no evidence of PVFc homopolymers in the SEC traces of the diblock copolymers, proving that a nearly quantitative blocking efficiency was reached. This means that in fact quantitative reactivation of the precursor chains $3^* \rightarrow 3^{**}$ as well as highly efficient initiation of subsequent MMA chain growth can be realized! Moreover, conversion of the second monomer, MMA, proved to be quantitative in all cases, and resulted in B-blocks of very narrow molar-mass distributions ($\text{PDI}_{\text{PMMA}} < 1.05$). Thus, the PVFc chains representing the A-block in the copolymer do not affect subsequent growth of the B-block once reactivated and started in an appropriate fashion. Identical results were obtained from many further entries leading to diblock copolymers **4**, which covered PVFc block molar masses from 1500 to 20000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ and PMMA block molar masses from 12000 to 113000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. To summarize, the developed method of PVFc macro-anion activation and DPE end-capping as well as subsequent growth of the PMMA block are highly efficient processes. It was the question whether the same also applies to 2 VP as the second monomer.

PVFc-*b*-P2VP Block Copolymers 5. Using essentially the identical procedure as described for the synthesis of **4**, we tried to obtain PVFc-*b*-P2VP diblock copolymers **5**: after addition of some LiCl and cooling the THF solutions of end-capped PVFc precursors 3^{**} to -80°C , the respective amounts of 2 VP were injected. After a reaction time of

2 h, the active chains were terminated and the orange polymers were isolated by precipitation in hexane. NMR investigations verified quantitative conversion of 2 VP as well as the constitution of the P2VP block.

All absorptions observed in the ^1H and ^{13}C NMR spectra could be assigned unambiguously to the respective hydrogens and carbons of polymer **5**. As an example, Figure 5 shows the ^1H and ^{13}C NMR spectra of a PVFc-*b*-P2VP diblock copolymer **5** having an overall molar mass $M \approx 10200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PDI 1.04), a PVFc block of $M \approx 1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PDI 1.05), and a P2VP block of $M \approx 8700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. In addition to the rather well-resolved absorptions of the P2VP block, one can see the clearly broader and less structured absorptions of the PVFc block, pointing toward the already mentioned weak solvation and limited chain mobility of the latter. Moreover, the NMR spectra allow reliable exclusion of significant amounts of Fe(III) centers in these copolymers, which are often postulated to form spontaneously in PVFc systems and to affect both the synthesis and final properties of the resulting materials. If only traces of paramagnetic ferrocenium centers were present in the samples under investigation, it would not be possible to obtain such nicely resolved NMR spectra.

SEC, on the other hand, was the method of choice to provide the final proof of block formation, and to quantify the blocking efficiency of the activated precursors 3^{**} for P2VP chain growth. Various samples of the synthesized PVFc-*b*-P2VP diblock copolymers **5** were analyzed by SEC. Figure 6 shows the SEC results obtained for the specific copolymer **5** which was already documented by the NMR spectra shown in Figure 5.

Quantitative activation of the PVFc precursor as well as nearly 100% blocking efficiency are immediately evident. Moreover, the block molar masses and PDIs determined in this manner were also in harmony with a very smooth and homogeneous block formation process. Without exception, the NMR and SEC studies reconfirmed almost quantitative blocking efficiencies and very low polydispersities ($\text{PDI} \approx 1.04\text{--}1.07$) for all PVFc-*b*-P2VP diblock copolymers **5** prepared so far, which covered PVFc block molar masses from 1500 to 6000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ and P2VP block molar masses from 7000 to 50800 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Thus, once again, the developed method of PVFc reactivation and terminal DPE functionalization proved to be a highly powerful tool for block copolymer synthesis.

Block Copolymer Morphology. It was not the main intention of this synthetically oriented study to provide deeper insights into the thermal properties and morphological characteristics of the presented diblock copolymers. Some preliminary results shall be mentioned nevertheless. Film samples of the PVFc-*b*-PMMA diblock copolymers **4** were

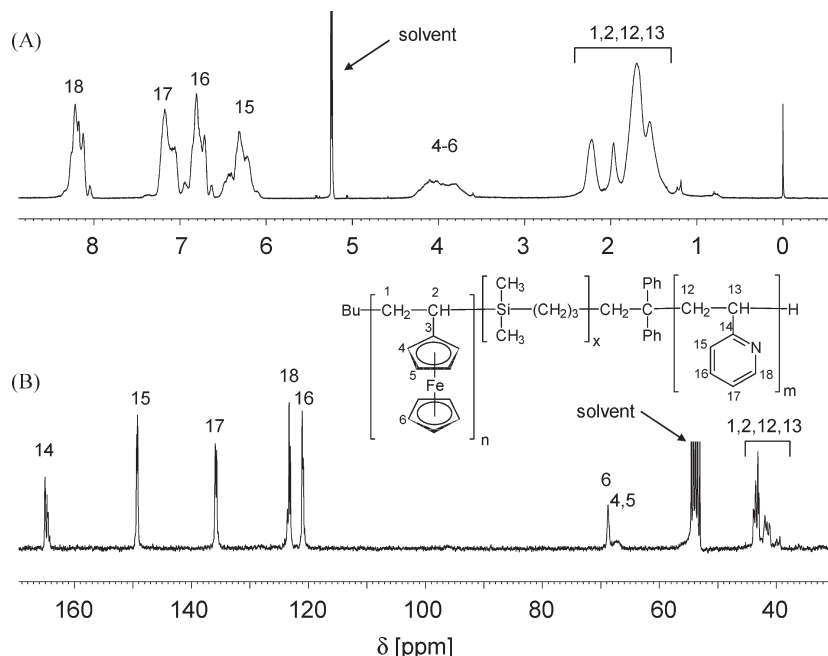


Figure 5. ^1H (A) and ^{13}C (B) NMR spectra of a PVFc-*b*-P2VP diblock copolymer **5**, having an overall molar mass $M \approx 10200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PDI 1.04), a PVFc block of $M \approx 1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PDI 1.05), and a P2VP block of $M \approx 8700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; for the ^{13}C NMR spectrum, the measuring time was 12 h, and the number of scans was 25000.

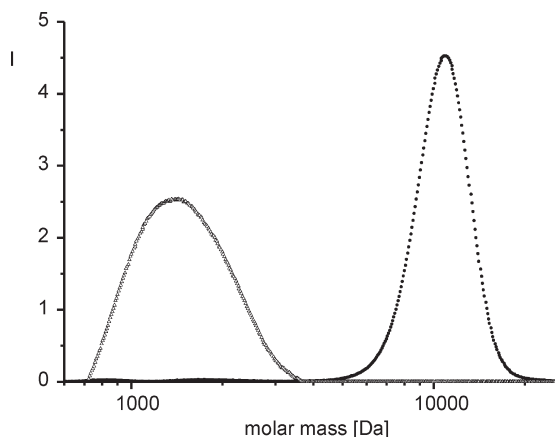


Figure 6. SEC traces (vs PS standards) of a PVFc-*b*-P2VP diblock copolymer **4** with an $M \approx 1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ PVFc block and an $M \approx 8700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ P2VP block (•), together with the SEC trace of the precursor PVFc A-block (Δ).

prepared from methylene chloride solution. The samples were stored in the solvent vapor at room temperature for up to 8 weeks in order to facilitate phase separation and ripening of the micromorphologies in these high- T_g materials. Finally, the films were heated (100–150 °C) in high vacuum for several hours to remove last traces of solvent. Despite this time-consuming procedure, it was found to be extremely difficult to obtain TEM pictures showing properly phase-separated micromorphologies. This was especially the case for all samples of moderate overall molar masses and shorter PVFc block lengths. The best pictures we could obtain so far were from a highly pure (essentially no PVFc homopolymer impurity) and very narrowly distributed (PDI 1.02) PVFc-*b*-PMMA material, having an $M \approx 20416 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ PVFc block and an $M \approx 81000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ PMMA block (Figure 7).⁵⁸

On the basis of the volume fractions of the PVFc and PMMA blocks, respectively, the PVFc should appear as

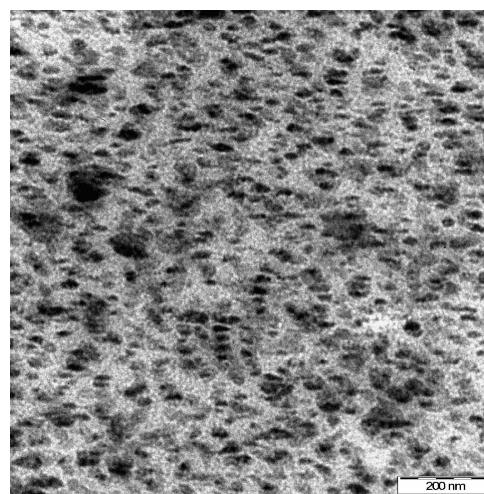


Figure 7. TEM picture of a highly pure and narrowly distributed (PDI = 1.02) PVFc-*b*-PMMA diblock copolymer, having an $M \approx 20416 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ PVFc block and an $M \approx 81000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ PMMA block. The film sample was prepared from methylene chloride solution, stored in the solvent vapor at room temperature for 8 weeks, and finally heated (150 °C) in high vacuum to remove the last traces of solvent.

dispersed spheres in the PMMA matrix. There is no doubt evidence of phase separation leading to such morphology, but the system still seems away from the equilibrium state. DSC investigations as well provided convincing evidence of rather complete phase separation: two glass transitions were observed for the above film samples, one at $T_g \approx 130 \text{ °C}$, which is characteristic of syndiotactic PMMA, and a second one at $T_g \approx 200 \text{ °C}$, which corresponds to the PVFc segment. One might argue that $T_g(\text{PMMA})$ is slightly higher than expected and, *vice versa*, the $T_g(\text{PVFc})$ seems slightly too low. Indeed, incomplete phase separation and/or partial miscibility of PMMA and PVFc have both to be taken into account at the present time, and future studies will show to what extent PVFc and PMMA are thermodynamically

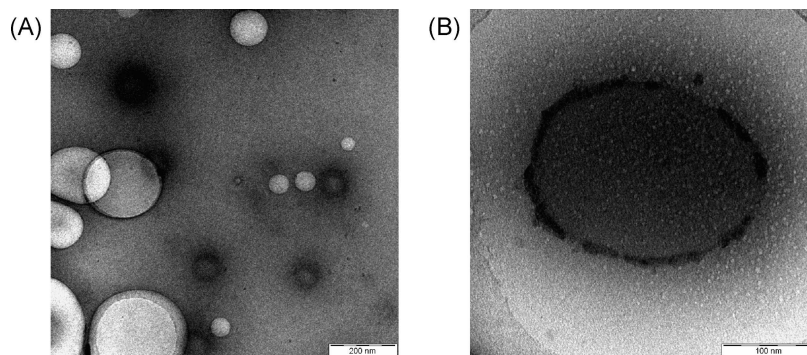


Figure 8. TEM pictures of a highly pure sample of the PVFc-*b*-P2VP diblock copolymer **5**, having a PVFc block of $M \approx 1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ and a P2VP block of $M \approx 8500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, prepared from aqueous dispersion using the drop-casting method.

compatible. Another promising feature of the PVFc-*b*-PMMA diblock copolymers **4** was identified by TGA studies: the block copolymers do not suffer weight loss up to 380°C , which is a very high temperature especially for systems containing PMMA that are known to undergo depolymerization above approximately 250°C .

For the PVFc-*b*-P2VP diblock copolymers **5**, on the other hand, much clearer evidence was obtained for block incompatibility and pronounced phase segregation tendency. DSC investigations carried out on film samples prepared from methylene chloride solution allow clear identification of two glass transitions, one for the P2VP block at around 110°C , and a second one for the PVFc at around 210°C . Nevertheless, sample preparation for complementary TEM studies proved to be tricky because **5** is highly hydrophilic and hygroscopic, which complicates proper cutting of ultrathin slices using standard procedures. Moreover, the PVFc-*b*-P2VP diblock copolymers readily dissolve in many solvents including methanol, even in the presence of a small amount of water, especially for PVFc block molar masses below $M_{\text{PVFc}} \approx 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Slightly turbid dispersions of presumably micelle-like or vesicular species are only formed for larger PVFc blocks, with larger amounts of water in the methanol solution, or if solid copolymers **5** are treated with pure neutral water. Formation of complex aggregates in an aqueous dispersion and in dispersions containing smaller amounts of methanol could be supported by TEM studies using the drop-casting procedure for sample preparation: the polymer is dissolved in water, methanol, or mixtures thereof (polymer concentration $c_p \approx 1\text{--}3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), and one drop of these solutions is positioned on top of a cellulose-nitrate recovered TEM grid. In the case of water as the solvent, the drop is carefully frozen with liquid nitrogen and subsequently freeze-dried at high vacuum (10 min). In the case of methanol-containing solutions, the solvent is allowed to evaporate under ambient conditions. The block copolymer thus deposited on top of the grid is analyzed using TEM.

TEM pictures taken from samples of **5** prepared by drop-casting from pure methanol, or from clear solutions of **5** in mixtures of methanol and water, did not show meaningful morphologies so far. When the TEM samples were prepared from the turbid solutions of **5** in methanol/water mixtures containing larger amounts of water, or from dispersions of **5** in pure neutral water, nicely reproducible TEM pictures were obtained that point toward the formation of ring-like or spherical micelles or vesicles. Figure 8 shows two representative TEM pictures of these unusual specimens as obtained from dispersions in pure water. Identical sample preparation using dispersions containing additional small amounts of methanol result in qualitatively very similar pictures, but the

observed spherical specimens grow in diameter along with increasing amounts of added methanol.

It is our current understanding of these pictures that the P2VP blocks are readily dissolved in the dispersions of **5** in methanol/water or pure water, but the PVFc blocks agglomerate to give compact (primary) particles. Some of these more or less spherical PVFc-aggregates, which have a diameter of approximately 10 nm and are covered and stabilized by their coronae of readily dissolved P2VP chains, seem nicely resolved in picture B of Figure 8 as isolated black dots. These core-shell micellar block copolymer aggregates, however, seem unstable under the applied conditions and aggregate further to give the observed ring-like or spherical specimens as their secondary structures having characteristic diameters in the 100–200 nm range when prepared from pure water. Currently, systematic studies are under way to develop a more profound understanding of what the mechanism might be that leads to the formation of such unusual superstructures.

Conclusions and Outlook

The studies described in this paper lead to the conclusion that during living anionic VFc polymerization the originally highly reactive chain termini suffer progressive loss of their initially high reactivity. Simultaneously, tiny amounts of insoluble, presumably cross-linked material are formed. Finally, the PVFc macroanions end in an essentially sleeping state prior to complete monomer conversion. Nevertheless, the anionic centers are still alive even in that sleeping state, as could be demonstrated by the addition of further amounts of VFc monomer: continued chain growth without significant broadening of the PDIs is the result. Progressive loss of reactivity seems the synergistic result of aggregation of the macroanions **3*** to provide increasingly perfect and static ion clusters and, correlated with that, the formation of a hardly penetrable shell of collapsed and inflexible PVFc chains growing around these aggregated macroanions. Thus, aggregation-induced lowering of macro-anion reactivity seems additionally intensified by complicated accessibility of the “hot spots” in the reaction mixture, which could rationalize the quite special reactivity profile observed for anionic VFc polymerization.

Luckily, deactivated as well as sleeping macroanions **3*** can be reactivated essentially quantitatively in an appropriate fashion for subsequent conversions: treatment with DMSB and DPE leads to modified PVFc macroinitiators **3**** which act highly efficiently in block copolymer syntheses following sequential monomer addition approaches. PVFc-*b*-PMMA and PVFc-*b*-P2VP diblock copolymers having PVFc block molar masses of up to $M \approx 20000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ and PMMA/P2VP block molar masses of above $M \approx 100000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ could be realized using this approach.

First studies dealing with thermal behavior and morphology of these diblock copolymers showed both systems to tend to phase separation. Moreover, the PVFc-*b*-PMMA systems **4** proved to exhibit a very high thermal stability, while fascinating micro-morphologies were obtained for the PVFc-*b*-P2VP diblock copolymers **5** by sample preparation from aqueous solutions using the drop-casting method. Currently, we are broadening the scope of the presented synthetic route further, and are analyzing the thermal and phase behaviors of the obtained materials in more detail.

Acknowledgment. The authors would like to thank the Fonds der Chemischen Industrie (FCI) and the Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung for financial support of this work. Helpful discussion and support with data and internal information provided by Prof. Oskar Nuyken, Munich, is gratefully acknowledged. Significant support in performing the SEC analyses given by Marion Trautmann and Christoph Brinkmann, the MALDI-TOF measurements given by Karsten Rode, and the SEC/MALLS measurements given by Michael Al Samman is gratefully acknowledged.

References and Notes

- Whittell, G. R.; Manners, I. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3439.
- Abd-El-Aziz, A. S.; Manners, I., Eds. *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2007.
- Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*; VCH: Weinheim, 2004.
- Wöhrle, D.; Pomogailo, A. D. *Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- Carraher, C. E.; Abd-El-Aziz, A.; Pittman, C.; Sheats, J.; Zeldin, M. *A Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*; Wiley: New York, 2003.
- Rehahn, M. Organic-inorganic hybrid polymers. In *Synthesis of Polymers*; Schlüter, A.-D., Ed.; Material Science & Technology Series; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999; p 319.
- Rehahn, M. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 201.
- Knapp, R.; Velten, U.; Rehahn, M. *Polymer* **1998**, *39*, 5827.
- Ciardelli, F.; Tsuchida, E.; Wöhrle, D. *Macromolecule-Metal Complexes*; Springer: Berlin, 1996.
- Knapp, R.; Rehahn, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 451.
- Sieber, W. *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 784.
- Neuse, E. W. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1981**, *A16*, 3.
- Neuse, E. W.; Rosenberg, H. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **1970**, *C4*, 1.
- Foucher, D. A.; Tang, B. Z.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- Manners, I. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371.
- Bellas, V.; Rehahn, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082.
- Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P. *Macromolecules* **1970**, *3*, 105.
- Pittman, C. U.; Hirao, A. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 1677.
- Pittman, C. U.; Hirao, A. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 1197.
- Pittman, C. U.; Lin, C. C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 271.
- Gallei, M.; Schmidt, B. V. K. J.; Klein, R.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1463.
- Gallei, M.; Schmidt, B. V. K. J.; Klein, R.; Rehahn, M. *Polym. Prepr.* **2009**, *50* (2), 456.
- Arimoto, F. S.; Haven, A. C., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295.
- Lai, J. C.; Rounsefell, T.; Pittman, C. U., Jr. *J. Polym. Sci. Part A-1* **1971**, *9*, 651.
- Pittman, C. U., Jr.; Grube, P. L. *J. Polym. Sci. A-1* **1971**, *9*, 3175.
- Pittman, C. U., Jr.; Grube, P. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18*, 2269.
- Pittman, C. U., Jr.; Voges, R. L.; Elder, J. *Polym. Lett.* **1971**, *4*, 291.
- Robinson, K. L.; Lawrence, N. S. *Electroanalysis* **2006**, *7*, 677.
- Baumert, M.; Fröhlich, J.; Stieger, M.; Frey, H.; Mülhaupt, R.; Plenio, H. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 203.
- George, M.; Hayes, G. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 1049.
- George, M.; Hayes, G. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 475.
- George, M.; Hayes, G. *Polymer* **1974**, *15*, 397.
- Sheats, J. E.; Carraher Jr., C. E.; Pittman, C. U. *Metal-Containing Polymeric Systems*; Springer US: New York, 1985.
- Pittman, C. U., Jr. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, *15*, 33.
- Lin, C. C.; Pittman, C. U., Jr. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 271.
- Nuyken, O.; Burkhardt, V.; Hübsch, C. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3353.
- Burkhardt, V. *Synthese ferrocenhaltiger Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung*. Ph.D. Thesis, Bayreuth, Germany, **1992**.
- Durkee, D. A.; Eitouni, H. B.; Gomez, E. D.; Ellsworth, M. W.; Bell, A. T.; Balsara, N. P. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2003.
- Higashihara, T.; Faust, R. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7453.
- Yan, F.; Higashihara, T.; Mosurkal, R.; Li, L.; Yang, K.; Faust, R.; Kumar, J. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2008**, *45*, 910.
- Faust, R.; Higashihara, T. *US 2008/0255330 A1* (Oct. 16, **2008**).
- Kloninger, C.; Rehahn, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *28*, 833.
- Kloninger, C.; Rehahn, M. In *Metal-Containing and Metallosupramolecular Polymers and Materials*; Schubert, U. S., Newkome, G. R., Manners, I., Eds.; ACS Symposium Series 928; American Chemical Society: Washington, DC, 2006; p 292.
- Kloninger, C.; Rehahn, M. In *Metal-Containing and Metallosupramolecular Polymers and Materials*; Schubert, U. S., Newkome, G. R., Manners, I., Eds.; ACS Symposium Series 928; American Chemical Society: Washington, DC, 2006; p 356.
- Kloninger, C.; Knecht, D.; Rehahn, M. *Polymer* **2004**, *45*, 8323.
- Kloninger, C.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8319.
- Datta, U.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1615.
- Kloninger, C.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720.
- Liu, W.-Y.; Xu, Q.-H.; Ma, Y.-X.; Liang, Y.-M.; Dong, N.-L.; Guan, D.-P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 128.
- Collum, D. B. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 448.
- Burkhardt and Nuyken analyzed the kinetics of PVFc chain propagation in the temperature range from -40 to 0 °C in THF solution, using *n*-BuLi as the initiator. The apparent rate constant, k_{app} , of the polymerization reaction was determined assuming the chain growth to follow first-order kinetics with respect to monomer concentration. For an initial monomer concentration $[VFc]_0 = 0.173 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and an initiator concentration $[n\text{-BuLi}]_0 = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, evaluation following the Arrhenius approach gave an activation energy for chain propagation, E_A , of $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. This is in agreement with what we observed, and allows precise prediction of the reaction time needed to obtain PVFc's of the desired molar masses. For example, a reaction time of 2 h is needed to produce a PVFc with $M_n \approx 2400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ for $[VFc]_0 = 0.173 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $[n\text{-BuLi}]_0 = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ at -25 °C, and a reaction time of 1 h is indicated to end with an $M_n \approx 4000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PVFc for $[VFc]_0 = 0.217 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $[n\text{-BuLi}]_0 = 0.009 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ at 0 °C.
- In the literature,^{36,37} the T_g of PVFc was reported to vary from 180 to 220 °C; in our studies, we found strong dependency of T_g on the molar mass of the PVFc: short oligomers, having less than 5–7 repeating units per chain, gave a $T_g \approx 190$ °C, whereas a PVFc with $M_n \approx 10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ showed its T_g at 239 °C.
- Bimodal SEC traces were also reported by Faust,³⁹ who correlated the high-molecular-weight fractions with aggregation processes, in agreement with our interpretation.
- Involvement of ionic interactions induced by Fe(III) centers—which might be formed by oxidation of some Fe(II) centers—analogue to the aggregation/clustering in ionomers can also be ruled out considering the presence of carbanionic centers and the lack of oxidizing agents in the reaction mixture.
- Maybe a similar mechanism is also in operation when fresh VFc (**2**) is added to the sleeping macro-anions **3***.
- VFc monomer **2** present during the synthesis of the B block behaves completely inert during anionic growth of MMA or 2 VP. No evidence was found pointing toward random copolymerization of VFc and MMA/2 VP, or formation of tapered segments.
- The SEC plots of the block copolymers **4** and **5** were calibrated vs PS standards because the B-block is the dominant block. In order to allow direct comparison with the PVFc precursor chains of the A-block, the PVFc homopolymers are also plotted in the PS calibration mode. Nevertheless, the values given in the text for $M(\text{PVFc})$ are determined with calibration vs PVFc standards.
- Nuyken et al.³⁶ report just a single glass transition for their PVFc-*b*-PMMA systems, and thus assume compatibility of the two involved blocks. The reason for this contradictory observation might be sample pretreatment or insufficient block lengths for proper phase separation in these previous studies.

8.3. Silacyclobutan-basierte Diblockcopolymere mit Vinylferrocen, Ferrocenylmethylmethacrylat und [1]Dimethylsilaferrocenophan

In der folgenden Arbeit werden die Bedingungen zur Synthese von Blockcopolymeren aus Poly(1,1-dimethylsilacyclobutan), sowie Polymethylsilacyclobutan und drei verschiedenen ferrocenhaltigen Monomeren ermittelt. Diese Blockcopolymere, die eine Mikrophasenseparation aufweisen, stellen vielversprechende keramische Vorläufer auf Eisen- und Siliziumbasis dar.

Die Reihenfolge der Monomerzugabe ergibt sich aus der Reaktivität der aktiven Kettenenden der entsprechenden Makro-Initiatoren. Das kommerziell erhältliche Dimethylsilacyclobutan (DMSB) wurde für die anionische Polymerisation entsprechend aufgereinigt. Die aus der anionisch initiierten Polymerisation aktiven PDMSB-Ketten sind in der Lage das [1]Dimethylsilaferrocenophan zu initiieren und auf diese Weise Blockcopolymere zu bilden. Die Mikrophasenseparation von Poly(dimethylsilacyclobutan-*b*-[1]dimethylsilaferrocenophan) konnte dabei über thermische und mikroskopische Untersuchungen bewiesen werden. Für den Aufbau von Blockcopolymeren aus Poly(ferrocenylmethylmethacrylat) (PFMMA) und PDMSB musste das sehr reaktive PDMSB-Kettenende sterisch modifiziert werden, um einen Angriff auf die Carbonylfunktion des FMMA zu verhindern. Auf diesem Weg war die Synthese der von Poly(dimethylsilacyclobutan-*b*-ferrocenylmethylmethacrylat)en möglich. Die Reaktivität der Polyvinylferrocen-Anionen gibt die Reihenfolge für den Aufbau von Poly(vinylferrocen-*b*-dimethylsilacyclobutan) vor.

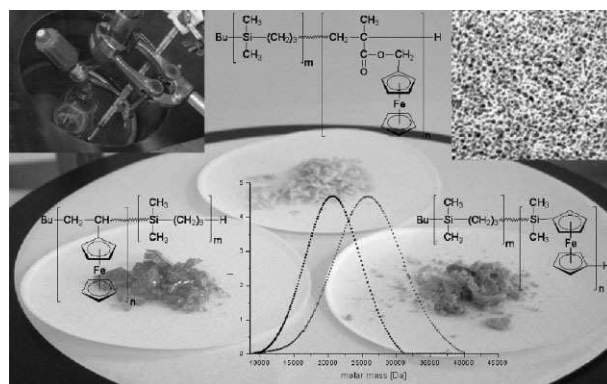
Für alle drei verschiedenen eisen- und siliziumhaltigen Blockcopolymere war die Blockeffizienz sehr hoch und eine Mikrophasenseparation konnte über thermische Untersuchungen nachgewiesen werden. TEM-Aufnahmen zeigen eine eindeutige Mikrophasenseparation für die PFS-basierten Systeme, während bei den Materialien mit deutlich höheren Glasstufen der Beweis für eine Mikrophasenseparation nur über die DSC erbracht werden konnte.

Des Weiteren wurde das Methylsilacyclobutan synthetisiert und die Ausbeute der literaturbekannten Synthese verbessert. Die Polymethylsilacyclobutane weisen Silizium-Wasserstoffbindungen im Rückgrat des Polymers auf, was eine polymeranaloge Umsetzung der Homopolymere sowie der ferrocenhaltigen Blockcopolymere über Hydrosilylierungsstrategien in weiteren Arbeiten ermöglichen sollte.

Silacyclobutane-Based Diblock Copolymers with Vinylferrocene, Ferrocenylmethyl Methacrylate, and [1]Dimethylsilaferrocenophane^a

Markus Gallei, Stefan Tockner, Roland Klein, Matthias Rehahn*

Well-defined diblock copolymers have been prepared in which three different ferrocene-based monomers are combined with 1,1-dimethylsilacyclobutane (DMSB) and 1-methylsilacyclobutane, respectively, as their carbosilane counterparts. Optimized procedures are reported for the living anionic chain growth following sequential monomer addition protocols, ensuring narrow polydispersities and high blocking efficiencies. The DMSB-containing copolymers show phase segregation in the bulk state, leading to micromorphologies composed of crystalline DMSB phases and amorphous polymetalloocene phases.



Introduction

Ferrocene-containing polymers are of high scientific and technical interest because of their unique mechanical, (electro)chemical, (opto)electronic, and magnetic properties.^[1–12] Many routes have been tested for their synthesis, but there is still an urgent need for more powerful living chain-propagation protocols. Manners' anionic polymer-

ization of *ansa*-metallocenophanes^[13–15] **1** → **2** is one of the established examples, and anionic polymerization of ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) **3** → **4** is another one. The latter approach was first described by Pittman et al. in the early 1970s,^[16–19] but could only be developed into a truly living methodology by us very recently.^[20,21] Even more recently, we could show that Nuyken's^[22] anionic polymerization of vinylferrocene (VFc) **5** → **6**, which usually suffers from severe limitations, performs a truly living methodology under specific conditions as well.^[23]

The three examples of ferrocene-containing polymers accessible by living chain-growth mentioned would gain even more attention if they were to combine with other hybrid polymers, such as polycarbosilanes, in constitutionally homogeneous block copolymers. Innovative ceramics^[24–26] as well as novel functional materials would become available following, e.g., block-selective macromolecular hydrosilylation strategies.^[27–29] Therefore, we started searching for powerful routes leading to such copolymers composed of ferrocene-based and carbosilane-based segments.

M. Gallei, S. Tockner, R. Klein, M. Rehahn
Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie,
Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 22, D-64287
Darmstadt, Germany
M. Gallei, S. Tockner, R. Klein, M. Rehahn
Deutsches Kunststoff-Institut (DKI), Schlossgartenstrasse 6,
D-64289 Darmstadt, Germany
Fax: (+49) 6151 16 4670; E-mail: mreahn@dkl.tu-darmstadt.de

^a Supporting information for this article is available at the bottom of the article's abstract page, which can be accessed from the journal's homepage at <http://www.mrc-journal.de>, or from the author.

[1]Dimethylsilaferrocenophane (FS) **1**, FMMA **3**, and VFc **5** as well as cyclic carbosilanes such as **7**^[24,30,31] polymerize readily via living anionic pathways, but require different reaction conditions. Therefore, it was our goal to identify the measures that allow adaptation of the state-of-the-art homopolymerization recipes to the specific requirements of the syntheses of copolymers such as **9–11**. In the present paper, we focus on 1,1-dimethylsilacyclobutane (DMSB) **7a** as the carbosilane comonomer, but additionally discuss some trial studies on 1-methylsilacyclobutane (MSB) **7b**: access to copolymers containing segments of the latter monomer was assumed to be more complicated due its susceptibility to side reactions.^[30,32,33] On the other hand, the resulting PMSB segments bear a hydrogen atom on every silicon, which might open up access to versatile hydrosilylation strategies.

Experimental Part

General

All chemicals and solvents were purchased from ABCR, Acros, Aldrich and Strem chemical companies. 1-Chloro-1-methylsilacyclobutane was used as received, 1,1-diphenylethylene (DPE) was dried by titration with *n*-butyllithium (*n*-BuLi) and distilled when a deep red color was achieved. DMSB **7a** was stirred over CaH₂, distilled, and stored in a glove-box at –15 °C. Dibutyl ether (*n*-Bu₂O) was titrated with diphenylhexyl lithium (DPHLi) and distilled prior to use. THF, *n*-hexane, and LiCl were dried and deoxygenated following standard procedures. FS **1**,^[34–39] FMMA **3**,^[20] and vinylferrocene (VFc) **5**^[23] were synthesized and purified as reported elsewhere. *n*-BuLi (1.6 M solution in *n*-hexane) was used as the initiator for anionic chain growth. The applied quantities were calculated based on the amount of monomer and the desired molar mass of the targeted polymer. The monomer (300 mg) in 15–20 mL solvent was the typical quantity and concentration of the starting material. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen or argon using the Schlenk technique or a glove-box equipped with a Coldwell apparatus. Characterization methods were as reported recently^[20,21,23] and specified in the Supporting Information.

1-Methylsilacyclobutane (MSB) **7b**^[40]

Lithium aluminum hydride (5.69 g, 0.15 mol, and 1.5 equiv.) is suspended in *n*-Bu₂O (15 mL). The mixture is cooled to 0 °C, and 1-chloro-1-methylsilacyclobutane (12.08 g, 0.1 mol, and 1 equiv.) in *n*-Bu₂O (50 mL) is added dropwise to the vigorously stirred suspension over a period of 3 h. After stirring the mixture for further 3 h, it is allowed to warm up to room temperature, and stirring is continued for 24 h. MSB **7b** (7.89 g, 0.092 mol, and 91%) is isolated from the reaction mixture by careful distillation under reduced pressure (1 × 10^{–3} mbar, 30 °C).^[41] It can be stored at –15 °C under an atmosphere of nitrogen. Prior to its anionic polymerization, it should be distilled once again from CaH₂.

Poly(1,1-dimethylsilacyclobutane) (PDMSB) **8a**

1,1-Dimethylsilacyclobutane **7a** is dissolved in a 1:1 mixture of THF and *n*-hexane. The solution is cooled to –48 °C, and the initiator,

n-BuLi, is added rapidly. The mixture is stirred at –48 °C for 1 h, deactivated with degassed methanol, allowed to warm up to room temperature, and poured into a large excess of methanol. The polymer precipitates as a colorless solid in essentially quantitative yields.

Poly(1-methylsilacyclobutane) (PMSB) **8b**

1-Methylsilacyclobutane **7b** is dissolved in THF, the solution is cooled to –78 °C, and the initiator, *n*-BuLi, is added rapidly. The mixture is stirred at –78 °C for 1 h, deactivated with degassed methanol, and allowed to warm up to room temperature. After removal of the solvents, a colorless oil is obtained in essentially quantitative yields.

Poly[(1,1-dimethylsilacyclobutane)-*block*-(ferrocenylmethyl methacrylate)] (PDMSB-*b*-PFMMA) **9a**

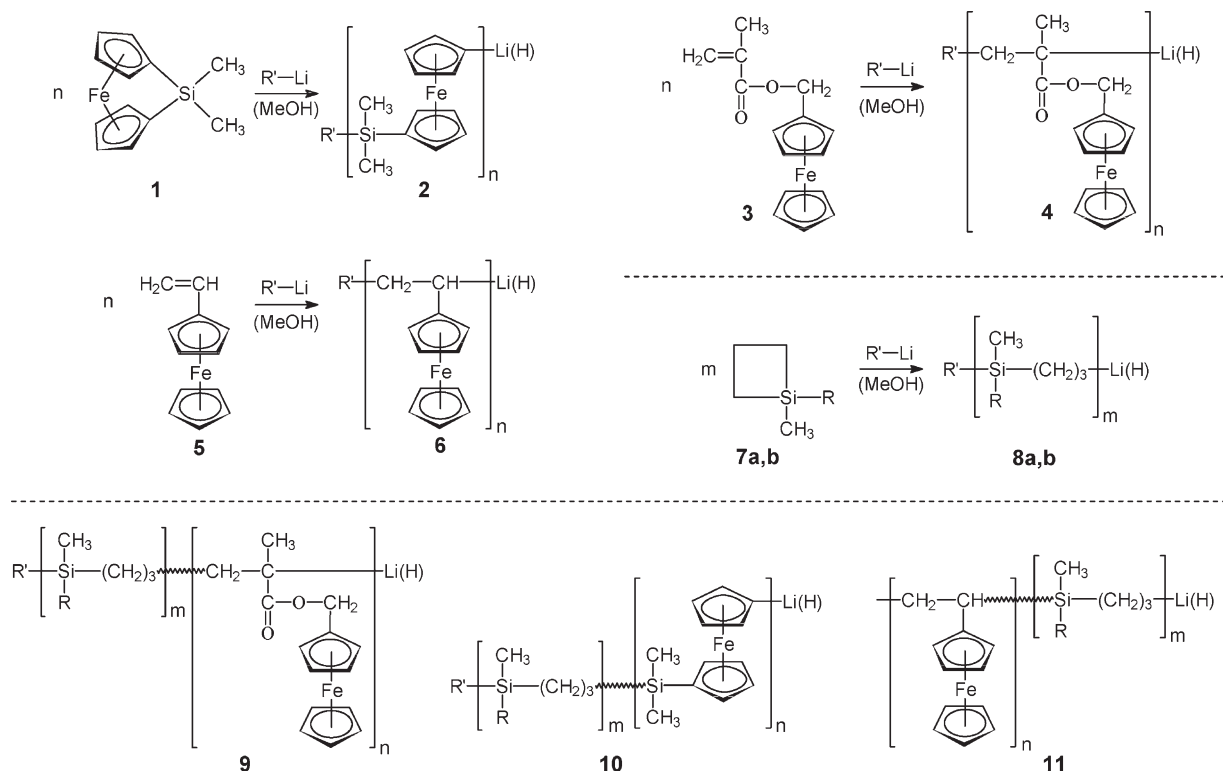
1,1-Dimethylsilacyclobutane **7a** is dissolved in a 1:1 mixture of THF and *n*-hexane. The mixture is cooled to –48 °C, and the initiator, *n*-BuLi, is added rapidly. After stirring at –48 °C for 1 h, 2 equiv. of DPE (with respect to the living chain ends) are added. The deep red solution is stirred at –48 °C for a further 15 min. The mixture is diluted to half the concentration by adding pre-chilled THF (–20 °C), and 10 equiv. of LiCl (dissolved in THF) are subsequently added. The solution is cooled to –78 °C, and a pre-chilled solution (–78 °C) of FMMA **3** in THF is added rapidly. After 2 h stirring at –78 °C, the active chains are terminated using degassed methanol. The mixture is allowed to warm up to room temperature, and the whole entry is poured into a large excess of *n*-hexane. The polymer precipitates in quantitative yields.

Poly[(1,1-dimethylsilacyclobutane)-*block*-(1,1-dimethylsilaferrocenophane)] (PDMSB-*b*-PFS) **10a**

1,1-Dimethylsilacyclobutane **7a** is dissolved in a 1:1 mixture of THF and *n*-hexane, the mixture is cooled to –48 °C, and the initiator, *n*-BuLi, is added rapidly. After stirring the mixture at –48 °C for 1 h, a solution of FS **1** in THF is added. The mixture is allowed to warm up to room temperature, and stirring is continued for a further 2 h. The active chains are terminated by degassed methanol, and the whole entry is poured into a large excess of methanol. The polymer precipitates in quantitative yields.

Poly(vinylferrocene-*block*-(1,1-dimethylsilacyclobutane)) (PVFc-*b*-PDMSB) **11a**

Vinylferrocene **5** is dissolved in THF, the solution is cooled to –15 °C, and the initiator, *n*-BuLi, is added rapidly. After completed VFc polymerization,^[23] the solution is cooled to –48 °C. A pre-chilled (–48 °C) solution of DMSB in THF is added. The mixture is stirred at –48 °C for 1 h. The active chains are terminated by degassed methanol. At room temperature, the whole entry is poured into a



Scheme 1. Established living anionic pathways to ferrocene-containing polymers **2**, **4**, and **6**, and to polycarbosilanes **8**. The block copolymers **9–11** represent the target structures of the present study [R: (a) $-CH_3$, (b) $-H$; R': $-C_4H_9$ or $-C(Ph)_2-(CH_2)_4-CH_3$].

large excess of methanol. The polymer precipitates in quantitative yields.

Poly[vinylferrocene-*block*-(1-methylsilacyclobutane)] (PVFc-*b*-PMSB) **11b**

Vinylferrocene **5** is dissolved in THF, the solution is cooled to -15°C , and the initiator, $n\text{-BuLi}$, is added rapidly. After completed VFc polymerization,^[23] the solution is cooled to -78°C . A pre-chilled (-78°C) solution of MSB **7b** in THF is added. Stirring of the mixture is continued at -78°C for a further 1 h. The active chains are terminated by degassed methanol. At room temperature, the whole entry is poured into a large excess of methanol. The polymer precipitates in quantitative yields.

Results and Discussion

The first step in the present study was identification of reaction conditions appropriate for the living anionic chain growth of silacyclobutanes **7a,b**. Following published recipes,^[24,30,31,42] we reconfirmed that treatment with $n\text{-BuLi}$ in a 1:1 mixture of THF and $n\text{-hexane}$ at -48°C is the best procedure for DMSB as the monomer. The conversion

was complete after 1 h, and PDMSB **8a** was isolated as a colorless solid in quantitative yields. NMR spectroscopy proved the constitution of the formed polymer. Depending on the applied molar ratio of DMSB and $n\text{-BuLi}$, number-average molar masses (\bar{M}_n) were found to range from 8 000 to 20 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, and polydispersity indices (PDIs) were 1.02–1.07. If molar masses of above $\bar{M}_n \approx 20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ were targeted, larger PDIs were found because **8a** loses solubility with increasing chain lengths due to its increased tendency to crystallize. A very similar synthetic procedure proved to be successful for MSB **7b**: when anionic chain growth was initiated by $n\text{-BuLi}$ in THF at -78°C , **8b** was obtained as a colorless oil in quantitative yields. Moreover, since the atactic chains **8b** do not crystallize, they show excellent solubility for all chain lengths, and clearly higher molar masses could be realized compared to polymers **8a**. NMR spectroscopy confirmed the polymers' constitution, and SEC gave molar masses of up to $\bar{M}_n \approx 35\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Throughout, the latter values were in good agreement with the applied monomer-to-initiator ratios. Although approaching high molar masses was not an issue in the case of **8b**, it proved practically impossible to obtain products with really low PDIs: usually, values of 1.5–2.0 were found as the result of chain-transfer reactions involving the hydrogens attached to the silicon

atoms:^[30,32,33] anionic ring-opening polymerization of MSB is assumed to proceed similar to what has been proposed for anionic polymerization of DMSB:^[43,44] the first step is nucleophilic attack of an anion on the silyl center of a monomer. The formed pentacoordinate siliconate anion triggers opening of the silacyclobutane ring, which results in an open-chain primary carbanion. The latter attacks the next silacyclobutane monomer. Supposing validity of this chain-growth mechanism, it is not a surprise that, from time to time, hydride acts as a leaving group after nucleophilic attack on the silicon, and thus causes chain transfer. The function of such a chain-transfer mechanism was supported further by the observation that the PDIs increase with increasing temperature of the reaction mixture. In order to suppress the chain transfer, we modified the reaction conditions systematically, applied different solvent systems, added LiCl and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine, and also lowered the reaction temperature. So far, however, all attempts failed. Therefore we decided to tolerate the minor side reaction in our present study, and to minimize potential complications associated with chain transfer by using appropriate procedures for block copolymer syntheses.

After having identified acceptable conditions for living polymerization of silacyclobutanes **7a,b**, diblock copolymers were synthesized as the next step. DMSB **7a** and FMMA **3** were the first couple of monomers under investigation. Comparison of the estimated pK_b values of the two types of anionic chain termini involved in the synthesis of **9a** led to the conclusion that DMSB should build up the first copolymer segment, i.e., the A-block, and FMMA should provide the B-block. Also, end-capping of the living PDMSB chain termini was assumed to be necessary prior to the addition of FMMA to the reaction mixture. This is to prevent nucleophilic attack of the PDMSB macroanions on the FMMA's carbonyl carbons. Moreover, it was our ambition to polymerize each block under conditions very similar to those found to be optimal for the respective homopolymer synthesis. Therefore, DMSB **7a** was treated with *n*-BuLi in a 1:1 mixture of THF and *n*-hexane at -48°C . After complete monomer consumption, DPE was added as the end-capping agent, followed by 10 equiv. of LiCl to break up the lithium clusters. Subsequently, FMMA was added to the deep red mixture at -78°C . Growth of the B-block was complete after 2 h, and the product was isolated as a yellow solid. Chemical shifts and the relative intensities of the signals found in the NMR spectra proved the correct constitution and the expected composition of the formed copolymers. SEC investigations confirmed highly homogeneous block formation, which proceeds essentially without premature chain termination. As a representative example, Figure 1a shows the molar-mass distribution curves of a PDMSB-*b*-PFMMA diblock copolymer **9a**, which had an overall molar mass of $\bar{M}_n \approx 10\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PDI:

1.08), together with that of its PDMSB macroinitiator ($\bar{M}_n \approx 5\,800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI 1.03): there is no evidence of terminated macroinitiator chains **8a** in the molar-mass distribution curve of Sample **9a**.

A very similar procedure was applied to the synthesis of PDMSB-*b*-PFS **10a**, except that DPE end-capping of the A-block was unnecessary: DMSB was polymerized in THF/hexane solution at -48°C first, and FS **1** was added after completed PDMSB formation.^a Growth of the PFS B-block started immediately when the resulting mixture was allowed to warm up, and was complete after 2 h stirring at room temperature. Verification of the constitution and the composition of the formed polymer was achieved using NMR spectroscopy again, and SEC provided the required information about efficiency and completeness of block copolymer formation. Figure 1b shows the molar-mass distribution curves of a representative sample of PDMSB-*b*-PFS **10a** ($\bar{M}_n \approx 25\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI ≈ 1.05), and of its PDMSB macroinitiator ($\bar{M}_n \approx 19\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI ≈ 1.04). Polymers **10a** of superior homogeneity were obtained not only in this specific case, but in many further entries as well, which resulted in diblock copolymers of different block compositions (the molar masses of the PFS blocks ranged from 7 700 to 28 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and overall molar masses ($\bar{M}_n \approx 13\,000$ –36 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

The third metallocene monomer to be combined with DMSB was VFc **5**. For systematic reasons, we again tried to perform DMSB chain growth as the A-block synthesis, and to carry out the VFc polymerization in the second step. However, this procedure failed since the reactivity of the PDMSB macroanions is too low for initiating subsequent PVFc block propagation. This failure was unexpected because reactivity of the $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$ termini should not differ so much from what is known for other $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$ termini like that of *n*-BuLi, which is an excellent initiator for VFc polymerization. Moreover, the active PDMSB termini react rapidly and quantitatively with monomers like **1** and **3** as well as with DPE as an end-capping agent. One might speculate that low reactivity of the PDMSB macroanions is either because the chain termini are embedded in a strongly coordinating environment, or because they look basically different from what is postulated as their constitution. It was not the matter of the current study to analyze this aspect more deeply, but future work seems indicated to obtain profound knowledge about the true nature of the anionic polycarbosilane termini. Concerning the present study, we must conclude that VFc has to be used to form the A-block, and that DMSB has to polymerize in the second step.

^aThe inverse procedure is possible as well in this case, as we can conclude from previous studies on other PFS-based block copolymers.^[34–39]

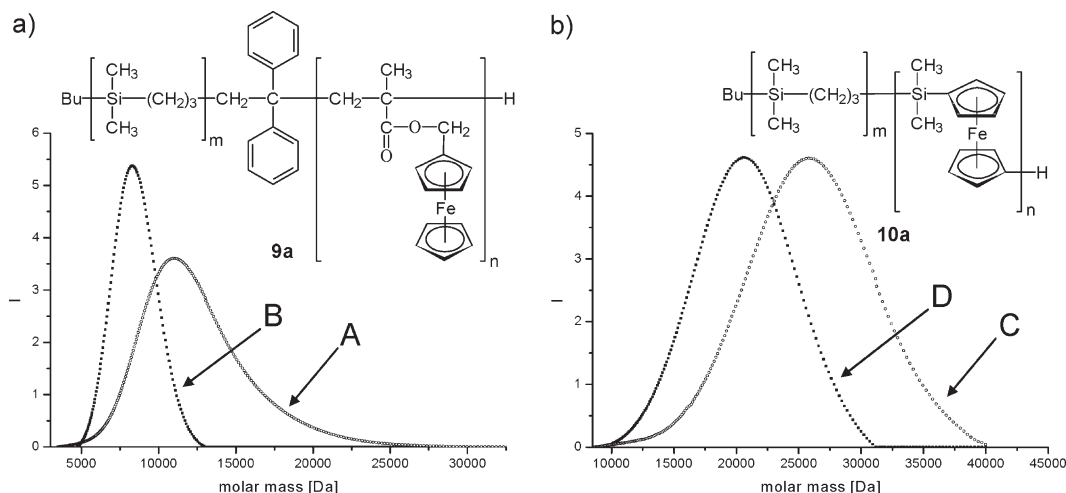


Figure 1. Molar-mass distributions of representative samples of (a) a PDMSB-*b*-PFMA diblock copolymer **9a** (curve A, $\bar{M}_n \approx 10\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.08) together with its PDMSB macroinitiator **8a** (curve B, $\bar{M}_n \approx 5\,800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.03), and (b) a PDMSB-*b*-PFS diblock copolymer **10a** (curve C, $\bar{M}_n \approx 25\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.05) together with its PDMSB macroinitiator **8a** (curve D, $\bar{M}_n \approx 19\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.04).

Following established procedures,^[23] synthesis of PVFc-*b*-PDMSB **11a** therefore started with *n*-BuLi-induced polymerization of VFc **5** in dry THF at $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. After completed PVFc chain growth—quantitative VFc conversion is possible for PVFc's having $\bar{M}_n \leq 5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ only, but chain growth stops at incomplete monomer consumption for PVFc's of higher molar masses—the reaction mixture was cooled to $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$, and DMSB was added. After full DMSB conversion, an orange solid was isolated by precipitation in methanol. In the case of short PVFc blocks, the methanol layer was colorless after separation of the polymer, which

again supported quantitative VFc conversion. For entries targeting longer PVFc blocks, on the other hand, the methanol layer remained slightly orange, confirming both incomplete VFc consumption during A-block synthesis and the fact that VFc is unable even to add to anionic DMSB termini during growth of the B-block.

NMR spectroscopy verified the homogeneous constitution and the expected overall compositions of all obtained PVFc-*b*-PDMSB copolymers **11a**, and SEC again underlined a high blocking efficiency. As an example, Figure 2a shows the molar-mass distribution curves of a PVFc-*b*-PDMSB

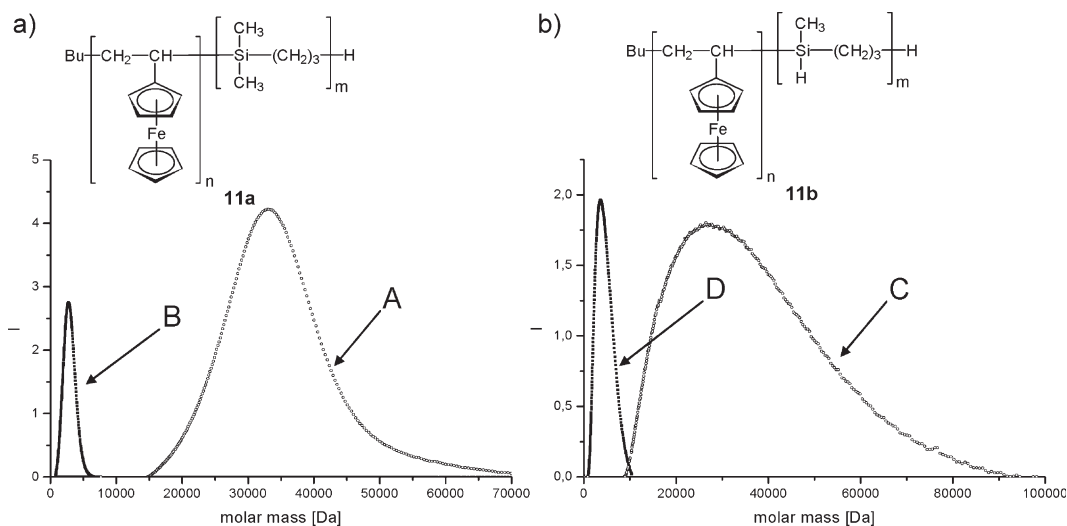


Figure 2. Molar-mass distributions of representative samples of (a) a PVFc-*b*-PDMSB diblock copolymer **11a** (curve A, $\bar{M}_n \approx 31\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.06) together with its PVFc macroinitiator **6** (curve B, apparent molar mass vs. PS calibration: $\bar{M}_n \approx 2\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.12; true molar mass (MALLS detection): $\bar{M}_n \approx 5\,120\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), and (b) a PVFc-*b*-PMSB diblock copolymer **11b** (curve C, $\bar{M}_n \approx 24\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.23) together with its PVFc macroinitiator **6** (curve D, apparent molar mass vs. PS calibration: $\bar{M}_n \approx 3\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.21; true molar mass (MALLS detection): $\bar{M}_n \approx 7\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

copolymer **11a** ($\bar{M}_n \approx 31\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI ≈ 1.06) and of its PVFc macroinitiator.^b Here again, no evidence was found of premature chain termination during the blocking procedure. Moreover, it is worth mentioning that whenever PDMSB was the B-block, no crystallization-induced limitations were observed with respect to molar masses and polydispersities. It seems this is the consequence of the block copolymer architecture, which efficiently antagonizes crystallization of the PDMSB segments during chain growth.

After having successfully prepared all targeted metallo-diblock copolymers with DMSB **7a** as the carbosilane, it was our intention to carry out some preliminary investigations with MSB **7b** as well. It was the intention to gain a rough idea of whether analogous copolymers might be accessible using the latter comonomer. Studies on homopolymerization of **7b** had shown that chain transfer affects homogeneous growth of PMSB chains **8b**. Therefore, we focused on PVFc-*b*-PMSB **11b** as the target polymer, where the VFc **5** forms the A-block and MSB **7b** can be used as the B-block monomer. For this sequence, fewer limitations and drawbacks were expected caused by MSB-induced chain transfer. Thus, PVFc macroanions were prepared at -15°C following the established procedure first, and MSB was added after cooling the resulting solution to -78°C . After work-up, NMR spectroscopy confirmed the regular constitution of the formed polymers as well as their composition to be in agreement with the applied molar ratios of comonomers **5** and **7b**. Moreover, SEC proved highly efficient diblock formation, but underlined the occurrence of some chain transfer as well: throughout, copolymers **11b** exhibited slightly broadened molar-mass distributions. Figure 2b shows the molar-mass distribution curves of a typical PVFc-*b*-PMSB copolymer **11b** ($\bar{M}_n \approx 24\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI ≈ 1.23), and of its PVFc macroinitiator ($\bar{M}_{n,\text{app}} \approx 3\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI ≈ 1.21 , PS calibration).^c

Moreover, MALDI-TOF mass spectrometry showed a series of weak additional signals corresponding to PMSB homopolymers, which presumably were formed by the

chain transfer.^[30,32,33] On the other hand, the extent of chain transfer was only moderate: the PDIs did not exceed the level observed for PMSB homopolymers, and the NMR spectra did not show any evidence of irregular building blocks. Further entries leading to copolymers **11b** of different block lengths and overall molar masses led essentially to the same conclusion: it is the reproducible result that even for the rather complex MSB chain growth the blocking step proceeds highly efficiently, almost without chain termination, and with an extent of chain transfer not attaining the level observed for PMSB homopolymers.

Finally, we had an initial look at the thermal phase behavior of the PDMSB-based diblock copolymers **9a**, **10a**, and **11a**. Throughout, their phase behavior was dominated by the pronounced crystallization tendency of PDMSB: DSC heating runs show an intense melting endotherm at around $T_m \approx 39\text{--}40^\circ\text{C}$ for all polymers obtained by precipitation from solution (i.e., in the first DSC heating runs), and at $T_m \approx 32\text{--}37^\circ\text{C}$ for melt-crystallized samples (i.e., in the second DSC heating runs). Sometimes, the latter melting endotherm already appeared as a shoulder of the high-temperature peak for materials precipitated from solution. It seems that, depending on the conditions, PDMSB can crystallize in at least two different modifications.

For PFMMA-*b*-PDMSB **9a**, moreover, one can identify two second-order phase transitions which appear at $T \approx 110$ and 185°C . They are associated with the PFMMA segments of **9a**. We assume that the lower transition corresponds to side-group motions whilst the higher one reflects the main-chain dynamics. As both transitions appear at exactly the same temperatures as found in PFMMA homopolymers, it is reasonable to assume that in the block copolymers **9a** the PFMMA and PDMSB segments are readily phase-separated not only under conditions where PDMSB is crystalline, but also at temperatures above the T_m of PDMSB.

In the case of the PDMSB-*b*-PFS copolymers **10a**, the glass transition of the PFS blocks ($T_g \approx 30^\circ\text{C}$) was hidden by the PDMSB melting endotherm. As no PFS glass transition appeared at lower temperatures even after repeated PDMSB melting, it seems that PDMSB and PFS phase-separate not only in the case of crystalline PDMSB, but also in the fully non-crystalline state. Proper microphase separation was additionally confirmed by TEM, using PDMSB-*b*-PFS samples prepared by slow solvent evaporation from solution-cast films. Figure 3 shows characteristic TEM pictures of a PDMSB-*b*-PFS **10a** characterized by a ratio $M_{\text{PDMSB}}/M_{\text{PFS}}$ of 20 300/5 600. By assuming the density of PFS to be $\rho_{\text{PFS}} = 1.26\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,^[45] and that of PDMSB to be $\rho_{\text{PDMSB}} = 1.102\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,^[24] the volume fractions, Φ , of the two blocks was calculated to be $\Phi_{\text{PFS}} = 0.19$ and $\Phi_{\text{PDMSB}} = 0.81$. In agreement with expectations, the ferrocene-containing blocks appear as disperse sphere-like grains, whilst PDMSB forms the continuous matrix.

^bAn apparent \bar{M}_n of approximately $2400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PDI ≈ 1.12) was obtained for this PVFc macroinitiator when evaluation of the SEC trace was carried out using PS calibration (as shown in Figure 2 for systematic reasons). When the molar mass of the same PVFc was determined using a multi-angle laser light scattering (MALLS) detector, or by using self-made PVFc calibration standards,^[23] a “true” $\bar{M}_n \approx 4500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ was found. The considerably higher “true” value of \bar{M}_n —compared to that obtained from PS calibration—reflects the heavily collapsed coil conformation, which is characteristic of PVFc even in apparently good solvents.

^cSEC evaluation using MALLS and PVFc standards gave a “true” molar mass of $\bar{M}_n \approx 7300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the PVFc block under consideration here.

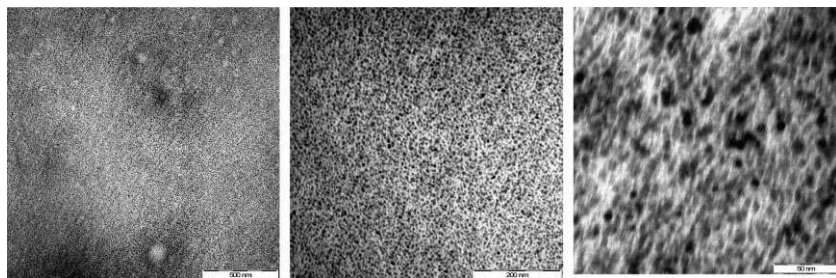


Figure 3. TEM pictures of a PDMSB-*b*-PFS Sample **10a**, characterized by a PFS volume fraction of $\Phi_{\text{PFS}} = 0.19$, a PDMSB volume fraction of $\Phi_{\text{PDMSB}} = 0.81$, an overall molar mass of $\bar{M}_n \approx 25\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, and a PDI of 1.05. The sample was obtained by evaporating the toluene solvent slowly (over a period of three weeks) from a solution-cast film stored under an atmosphere of toluene at room temperature.

stiftung for financial support of this work. Significant support in performing the SEC analyses given by Marion Trautmann and Christoph Brinkmann is gratefully acknowledged.

Received: December 14, 2009; Revised: January 26, 2010; DOI: 10.1002/marc.200900897

Keywords: anionic polymerization; block copolymers; living polymerization; metal-polymer complexes; morphology

Last but not least, the PVFc-*b*-PDMSB diblock copolymer **11a** was investigated using DSC as well. In addition to the PDMSB melting endotherms already discussed, the well-known glass transition of the PVFc segments could be identified at $T_g \approx 200^\circ\text{C}$. The latter value is identical with that found previously for PVFc homopolymers.^[23] Thus, the PVFc-*b*-PDMSB system also seems readily phase-separated in the crystalline/amorphous state and in the amorphous/amorphous state.

Conclusion

We could demonstrate that the ferrocene-based monomers FS **1**, FMMA **3**, and VFc **5** can be used to create diblock copolymers with DMSB **7a** via living anionic polymerization, following sequential monomer addition protocols. Very high blocking efficiencies as well as narrow block-length and molar-mass distributions can be realized. Furthermore, we broadened the scope of the methodology to diblock copolymers containing a polyhydrocarbosilane block: using living PVFc chains as reactive A-block macroinitiators, it was possible to polymerize MSB **7b** in a quite homogeneous fashion: due to some chain transfer, the resulting B-blocks showed moderately increased polydispersities. Currently, we are improving the reaction conditions further, and trying to introduce functional groups into the latter copolymer systems following hydrosilylation pathways. Moreover, we are searching for measures that allow complete suppression of the chain transfer during anionic MSB chain-growth. Last but not least, the thermal phase behavior and the redox properties of the polymers are under investigation.

Acknowledgements: The authors would like to thank the *Fonds der Chemischen Industrie (FCI)* and the *Dr. Otto Röhm Gedächtnis-*

- [1] *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*, A. S. Abd-El-Aziz, I. Manners, Eds., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ 2007.
- [2] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, VCH, Weinheim, Germany 2004.
- [3] D. Wöhrle, A. D. Pomogailo, *Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2003.
- [4] C. E. Carraher, A. S. Abd-El-Aziz, C. Pittman, J. Sheats, M. Zeldin, *A Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*, Wiley, New York 2003.
- [5] M. Rehahn, "Organic-Inorganic Hybrid Polymers", in: *Synthesis of Polymers*, Mater. Sci. & Techn. Ser., A. -D. Schlüter, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany 1999, p. 319.
- [6] F. Ciardelli, E. Tsuchida, D. Wöhrle, *Macromolecule-Metal Complexes*, Springer, Berlin 1996.
- [7] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **1970**, C4, 1.
- [8] M. Rehahn, *Acta Polym.* **1998**, 49, 201.
- [9] R. Knapp, U. Velten, M. Rehahn, *Polymer* **1998**, 39, 5827.
- [10] R. Knapp, M. Rehahn, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, 14, 451.
- [11] W. Sieber, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, 60, 784.
- [12] E. W. Neuse, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1981**, A16, 3.
- [13] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246.
- [14] I. Manners, *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 371.
- [15] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5082.
- [16] C. U. Pittman, J. C. Lai, D. P. Vanderpool, *Macromolecules* **1970**, 3, 105.
- [17] C. U. Pittman, A. Hirao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 1677.
- [18] C. U. Pittman, A. Hirao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 1197.
- [19] C. U. Pittman, C. C. Lin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 271.
- [20] M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1463.
- [21] M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Polym. Prepr.* **2009**, 50(2), 456.
- [22] O. Nuyken, V. Burkhardt, C. Hübsch, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3353.
- [23] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecules*, **2010**, 43, 1844.

- [24] Q. D. Nghiem, D.-P. Kim, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3735.
[25] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunogues, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1443.
[26] L. Friebe, K. Liu, B. Obermeier, S. Petrov, P. Dube, I. Manners, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2630.
[27] F. Wurm, H. Schüle, H. Frey, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9602.
[28] F. Wurm, S. Hilf, H. Frey, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9068.
[29] T. Ganicz, W. Stańczyk, E. Białecka-Florjańczyk, I. Śledzińska, *Polymer* **1996**, *37*, 4167.
[30] X. Liao, W. P. Weber, *Polym. Bull.* **1992**, *28*, 281.
[31] S. Kawahara, A. Nagai, T. Kazama, A. Takano, Y. Isono, *Macromolecules* **2004**, *37*, 315.
[32] J. S. Peake, W. H. Nebergall, Y. T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1526.
[33] H. Gilman, E. A. Zeuch, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *74*, 4560.
[34] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720.
[35] V. Bellas, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1415.
[36] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8319.
[37] C. Kloninger, D. Knecht, M. Rehahn, *Polymer* **2004**, *45*, 8323.
[38] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *28*, 833.
[39] V. Bellas, M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 320.
[40] J. Laane, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1144.
[41] R. Damrauer, R. A. Davis, M. T. Burke, R. A. Karn, G. T. Goodman, *J. Organometal. Chem.* **1972**, *43*, 121.
[42] K. Matsumoto, H. Shimazu, M. Deguchi, H. Yamaoka, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 3207.
[43] H. Gilman, U. W. H. Atwe, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2687.
[44] V. M. Vdovin, P. L. Grinberg, E. D. Babich, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1965**, *161*, 268.
[45] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, E. L. Thomas, G. J. Vancso, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, *37*, 1009.

8.4. Metal-Containing Polymers via Living Anionic Polymerization: Drawbacks and Opportunities of Silaferrocenophane and Vinylferrocene

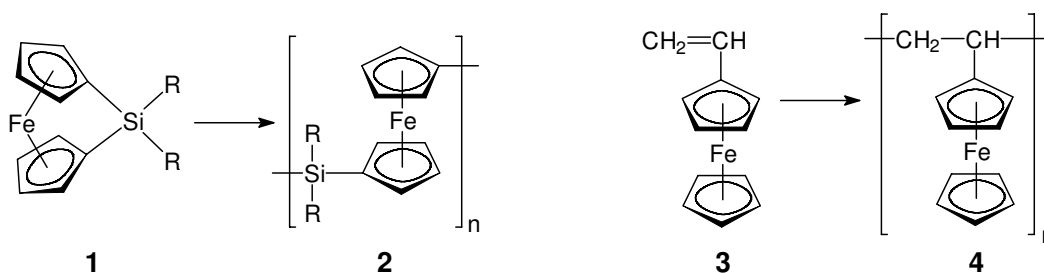
C. Kloninger, M. Gallei, V. Bellas, M. Rehahn, *IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization*, Book of Abstracts, Sept., **2007**, 71.

Metal-Containing Block Copolymers via Living Anionic Polymerization: Drawbacks and Opportunities of Silaferrocenophane and Vinylferrocene

Christian Kloninger, Marcus Gallei, Vasilios Bellas and Matthias Rehahn
*Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science,
Darmstadt University of Technology, Petersenstrasse 22, D-64287 Darmstadt, Germany
e-mail: mreahn@dkf.tu-darmstadt.de*

Ferrocene-based metallopolymer have attracted intense attention because of the unique properties caused by the iron moieties attached to (or incorporated into) the polymer backbones, and especially because well-defined block copolymers are easily available thereof: these latter materials self-assemble into fascinating microphase morphologies, and can be converted into a plenty of nanostructured objects, suggesting their broad future application.

Two classes of ferrocene-based monomers are of particular interest in the context of such metal-containing block copolymers, *i.e.*, [1]silaferrocenophanes **1** and vinylferrocenes **3**. Both classes of monomers can be polymerized in a living anionic fashion. These polymerizations result in the corresponding homopolymers **2** and **4** of fairly narrow polydispersity or – by taking advantage of different coupling strategies – in well-defined block copolymers.



However, while the respective synthetic protocols appear rather simple at first glance, each option has its specific drawbacks and limitations, especially when valued with respect to future technical applications. For [1]silaferrocenophanes **1**, this is primarily the rather laborious purification of the monomers which is accompanied by significant loss of material, but also the available syntheses leading to block copolymers give reason to further improvements. In the case of vinylferrocenes **3**, monomer synthesis and workup are straightforward, but understanding and control of the anionic chain growth is still an issue: it requires highly specific polymerization conditions, it suffers from potentially inherent side reactions, and it is difficult to achieve complete monomer conversion.

We have tested various approaches to overcome these limitations, and to broaden the scope of living anionic homo- and block copolymerization of ferrocene-based monomers further. Improved protocols for monomer synthesis have been developed, and highly efficient coupling methodologies have been applied. The resulting materials have been characterized with respect to their molecular constitution, microphase separation and crystallization behavior. A survey will be given of the most outstanding effects and observations.

- V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5082.
- V. Bellas, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1415.
- Ch. Kloninger, M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 833.
- Ch. Kloninger, D. Knecht, M. Rehahn, *Polymer* **2004**, 45, 8323.
- Ch. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, 37, 8319.
- U. Datta, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1615.
- Ch. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, 37, 1720.

8.5. Defined Polystyrene-*b*-Ferrocenylmethyl methacrylate) Diblock Copolymers via Anionic Polymerization

M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Polymer Preprints* **2009**, 50(2), 456.

DEFINED POLY(STYRENE-*b*-FERROCENYLMETHYL METHACRYLATE) DIBLOCK COPOLYMERS VIA LIVING ANIONIC POLYMERIZATION

Markus Gallei, Bernhard V. K. J. Schmidt, Roland Klein, Matthias Rehahn*

Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science,
Darmstadt University of Technology, Petersenstr. 22,
D-64287 Darmstadt, Germany
E-mail: mreahn@dkf.tu-darmstadt.de

Introduction

I. Manners' discovery of the ring-opening polymerization of silaferrocenophanes in the 1990s reawaked research on polymeric ferrocenes,^{1,2,3,4} and there are good reasons why such macromolecules will gain technical relevance in future. In order to broaden the materials' basis, it is worthwhile to search for further metallocene-based monomers accessible to living anionic polymerization, which can be obtained in high purity and without laborious work-up procedures. In this respect, ferrocene-containing (meth)acrylates seem promising candidates: ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA), for example, has been known for quite a long time, and its synthesis and purification procedures seem rather convenient. Rather surprisingly, however, searching in the literature resulted in the conclusion that advantage of this monomer has not been taken so far: certainly, some papers published in the 1970s report both free radical and living anionic polymerization of ferrocene-containing (meth)acrylates, and first block copolymers were described as well.^{5,6,7,8} Success of these attempts was limited, however.

Since we are convinced that substantial improvement of the living anionic polymerization of FMMA and related monomers is not a matter of illusion, we started to reinvestigate the potential of this approach systematically. In the present contribution, we describe efficient access to highly pure FMMA as well as appropriate conditions for its truly living anionic polymerization leading to poly(ferrocenylmethyl methacrylate) (PFMMA) homopolymers and AB-type diblock copolymers with polystyrene (PS-*b*-PFMMA).

Experimental

Materials. All chemicals and solvents were purchased from Acros, Aldrich and Strem chemical companies. Starting materials were used as received, solvents were dried and de-oxygenated following standard procedures. All syntheses were carried out under an inert atmosphere of nitrogen.

Instrumentation. NMR spectra were recorded using a Bruker AM 300 NMR spectrometer. SEC chromatograms were measured in THF as the mobile phase at a flow rate of 1 mL·min⁻¹. Measurements were carried out on a Mixed Gel column set from PL (PL Mixed Gel B, PL Mixed Gel C, PL Mixed Gel D) at 30 °C with UV-vis detection at 254 nm. TEM experiments were carried out using a Zeiss CEM 902 electron microscope operating at 80 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from ProScan Inc. in bright field mode.

Synthesis of Poly(ferrocenylmethyl methacrylate) (PFMMA). FMMA is dissolved in dry THF. A solution of LiCl in THF is added, and the resulting mixture is cooled down to -78 °C. In a second reaction flask, a solution of *n*-butyllithium in hexane (1.6 M) is added to the solution of diphenylethylene in dry THF at room temperature. The resulting dark red solution of the formed 1,1-diphenylhexyllithium initiator is added quickly to the monomer solution using a syringe. In order to ensure complete conversion, the reaction mixture is stirred at -78 °C for 2 h. The chains which are still active are terminated by adding degassed methanol. The whole reaction mixture is poured into a tenfold excess of methanol. The polymer precipitates quantitatively.

Synthesis of Poly(styrene-*b*-ferrocenylmethyl methacrylate) (PS-*b*-PFMMA). Styrene is dissolved in dry cyclohexane, and *sec*-BuLi is added at room temperature. In a glove box, the mixture is stirred at room temperature for 2 h. DPE is added using a syringe, and stirring at room temperature is continued for a further 7 h. After nearly quantitative removal of the solvent, the living PS chains are dissolved in a solution of LiCl in THF at -20 °C. The resulting solution is cooled down to -78 °C and then added quickly to the stirred and cooled solution of FMMA in THF. After 2 h stirring, the active

chains are terminated by adding methanol. The mixture is poured into an excess of methanol. The polymer precipitates quantitatively.

Results and Discussion

Ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) **4** was prepared in analogy to the literature (Figure 1).

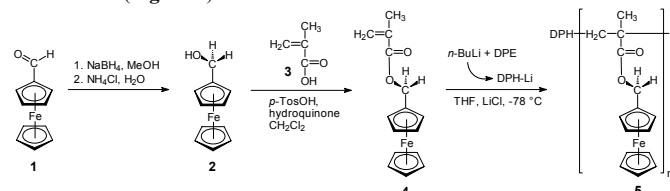


Figure 1. Synthesis and living anionic homopolymerization of FMMA **4**.

Living anionic polymerization of **4** was performed using diphenylhexyllithium (DPH-Li) as the initiator. Small quantities of LiCl in THF were added to the solution of monomer **4** in THF in order to break up the lithium clusters. Monomer and initiator solutions were combined after cooling down the former to -78 °C. The mixture was stirred at -78 °C for 2 h to ensure completed conversion. Finally, the active chains were terminated at -78 °C using degassed methanol, and the formed polymers were precipitated in an excess of methanol.

The yellowish-orange homopolymers **5** were characterized using NMR, SEC and MALDI mass spectrometry. The absorptions found in the ¹H and ¹³C NMR spectra were in full agreement with the expected constitution of the products. MALDI mass spectrometry as well reconfirmed formation of constitutionally regular polymers **5**, bearing one DPH and one hydrogen chain terminus per chain. SEC characterization proved monomodal molar-mass distribution for all PFMMA samples. Calculated and experimentally determined molar masses were found to be in excellent agreement as well. Variation of the applied molar ratio of DPH-Li initiator and FMMA monomer **4** provided access to a series of polymer samples **5**, covering the molar-mass range from 5,000 up to 100,000 Da, without any problem. Throughout, polydispersity indices were in the range from 1.03 - 1.05.

The next issue was synthesis of the poly(styrene-*b*-ferrocenylmethyl methacrylate) (PS-*b*-PFMMA) diblock copolymers: in the first step, living polystyrene macro-initiators were prepared, followed by the grafting-from procedure using FMMA (Figure 2).

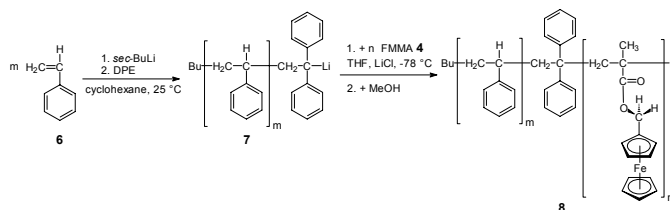


Figure 2. Synthesis of poly(styrene-*b*-ferrocenylmethyl methacrylate) **8** via sequential living anionic polymerization.

Screening a variety of procedures finally led to the conclusion that the best diblock copolymers are available using the following technique: styrene is polymerized at room temperature, using *sec*-BuLi as the initiator and cyclohexane as the solvent. After complete conversion (approx. 2 h), DPE is added in order to convert the living polystyryl anions into chain termini of lower nucleophilicity, and thus appropriate reactivity for controlled initiation of the FMMA grafting-from process. Quantitative formation of the DPE-terminated polystyrene macro-initiator **7** was ensured by stirring the mixture at room temperature for 7 h. The resulting dark red solution was freeze-dried, and the resulting red, foamy material was redissolved in a solution of LiCl in THF, cooled down to -78 °C, and added quickly to the cooled (-78 °C) solution of FMMA **4** in THF. The dark red color of the DPE-terminated PS macro-initiators disappeared instantaneously, and full conversion of **4** was achieved after approx. 2 h. De-activation of the living chains using degassed methanol followed by precipitation of the polymer in an excess of methanol resulted in essentially quantitative yields of an orange solid.

NMR spectroscopy reconfirmed the expected constitution and composition of the products, and SEC provided deeper insights into the block structure of the products. It became evident that grafting of FMMA **4** from the PS macroinitiator **7** was successful: only a very small amount of polystyrene homopolymer, formed by premature termination, is present in the raw diblock copolymer material. Such minor amounts of PS homopolymer can be completely removed by a selective precipitation step. Using this procedure, a variety of PS-*b*-PFMMA copolymers was prepared. Overall molar masses ranged from 15.000 to 110.000 Da, and block compositions (M_{PS}/M_{PFMMA} mass ratio) could be realized in the range from 10/1 to 1/10 so far.

In order to gain first insights into their microphase behavior, DSC and TEM investigations were performed. In the course of earlier TEM studies on silaferrocenylene-based block copolymers,^{9,10,11,12,13} we had learned that methylene chloride is an appropriate solvent for casting films of ferrocene-containing macromolecules. Therefore, we prepared a series of film samples of the new PS-*b*-PFMMA materials from the same solvent. In contrast to what we had found for the mentioned silaferrocenylene-based block copolymers, however, marginal microphase separation was observed for all PS-*b*-PFMMA systems after film-casting followed by annealing at 190 °C for 7 d. A further increase in annealing temperature to > 200 °C did not improve the results. Storage of the films in saturated methylene chloride atmosphere was considered to be a worthwhile alternative procedure. Consequently, PS-*b*-PFMMA copolymer films were prepared from methylene chloride solution and subsequently exposed to methylene chloride vapor at room temperature over up to 8 weeks. The recorded TEM pictures supported our assumption that insufficient chain mobility in the bulk state is the main reason for retarded or even prevented formation of defined microphase morphologies: when swollen in the solvent vapor for 8 weeks, the films showed essentially more completed microphase separation, and quite nicely developed morphologies: in the case of the material **8** shown in **Figure 3a**, containing 10 wt-% of FMMA moieties, a spherical morphology is observed. The polymer shown in **Figure 3b**, on the other hand, which contains 20 wt-% FMMA moieties, and thus should have developed a spherical morphology as well, or maybe a cylinder morphology, in fact shows a quite special layer-type morphology.

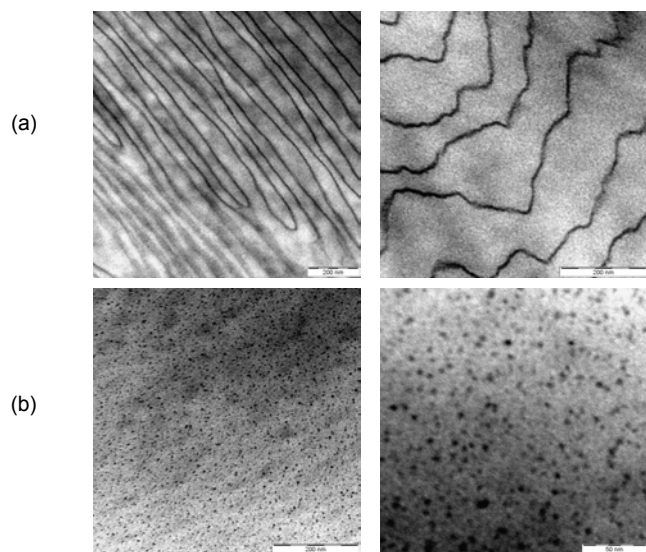


Figure 3. TEM pictures of (a) a PS-*b*-PFMMA copolymer with an overall molar mass of $M \approx 22.000$ g/mol, having a PS/PMMA mass ratio of 80/20, after storage under an atmosphere of methylene chloride for 8 weeks, and (b) a PS-*b*-PFMMA copolymer with an overall molar mass of $M \approx 22.000$ g/mol, having a PS/PMMA mass ratio of 90/10, after storage under the same conditions.

We assume that again the observed morphology does not represent the thermodynamic equilibrium but a “frustrated” state. Even though a final explanation cannot be provided, rationalization of this unexpected layered micro-morphology is possible by assuming partial miscibility of the (rather short) PFMMA block and the polystyrene at least in the solvent-swollen state:

if under these conditions some PS blocks penetrate the PFMMA domains, the resulting increase in the PFMMA volume fraction might result in thermodynamically governed development of a layer morphology. Later on, during removal of the swelling medium, *i.e.* during evaporation of the methylene chloride, local de-mixing of PFMMA and PS segments might still occur, but certainly not fundamental re-organization of the overall micro-morphology, even though requested by changed volume fractions of the respective block. As a consequence, a non-equilibrium morphology remains frozen in the film samples finally obtained.

Conclusions

Efficient procedures have been described for living anionic polymerization of FMMA **4**, thereby providing very powerful and versatile access to highly defined and homogeneous ferrocene-containing homo and block copolymers. The overall molar masses and, for the addressed PS-*b*-PFMMA copolymers, the block ratios can be varied over a broad range. The latter diblock copolymers undergo microphase separation in the bulk state which is, however, heavily affected by the high glass transition temperatures of both blocks. Depending on sample preparation conditions, “frustrated” micro-morphologies can be observed. Currently, we are broadening the scope of the presented synthetic route further, and are analyzing the microphase behavior of the materials in more detail.

Acknowledgements. The authors would like to thank the Fonds der Chemischen Industrie (FCI) and the Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung for financial support of this work. Significant support in performing the SEC analyses given by Marion Trautmann and Christoph Brinkmann is gratefully acknowledged.

References

- (1) Foucher, D. A.; Tang, B. Z.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- (2) Manners, I. “*Synthetic Metal-Containing Polymers*”, VCH, Weinheim, **2004**.
- (3) Manners, I. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371.
- (4) Bellas, V.; Rehahn, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082.
- (5) Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P. *Macromolecules* **1970**, *3*, 105.
- (6) Pittman, C. U.; Hirao, A. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 1677.
- (7) Pittman, C. U.; Hirao, A. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 1197.
- (8) Pittman, C. U.; Lin, C. C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 271.
- (9) Kloninger, C.; Rehahn, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 833.
- (10) Kloninger, C.; Knecht, D.; Rehahn, M. *Polymer* **2004**, *45*, 8323.
- (11) Kloninger, C.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8319.
- (12) Datta, U.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1615.
- (13) Kloninger, C.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720.

8.6. Synthesis and Morphology of Highly Defined Vinylferrocene-Based Block Copolymers

M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, F49-F50.

SYNTHESIS AND MORPHOLOGY OF HIGHLY DEFINED VINYLFERROCENE-BASED BLOCK COPOLYMERS

Markus Gallei, Roland Klein, Matthias Rehahn*

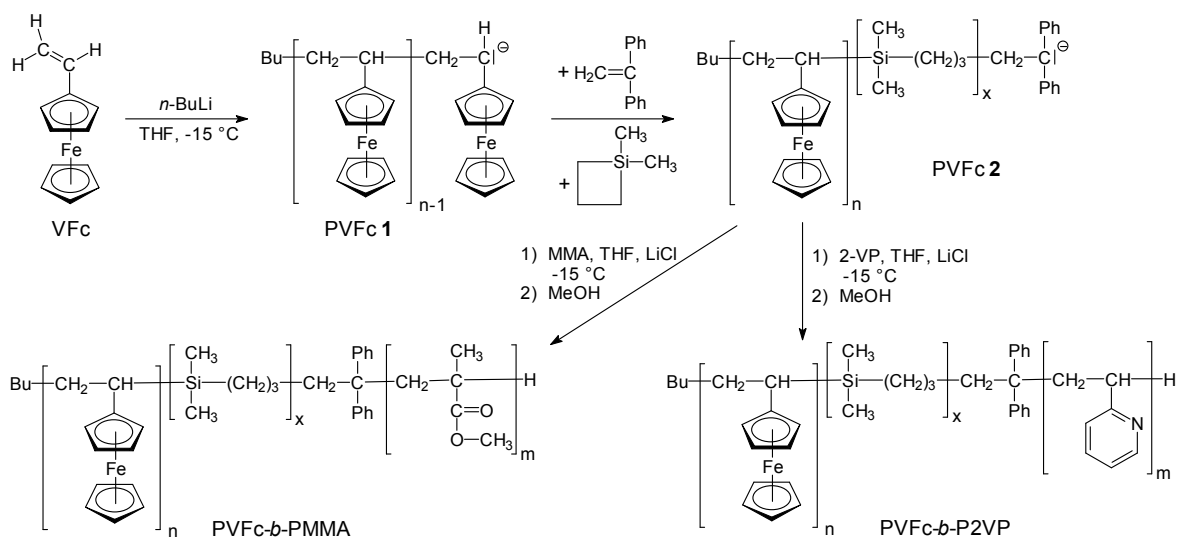
*Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie,
Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 22, D-64287 Darmstadt, Germany;
mrehahn@dkf.tu-darmstadt.de*

Ferrocene-containing polymers attract much attention because of their unique mechanical, (electro)chemical, (opto)electronic and magnetic properties.^[1-5] Plenty of synthetic strategies have been tested in order to provide broader access to polymeric metallocenes. However, there is still urgent need for more powerful living chain-propagation protocols. Manners' discovery of ring-opening polymerization of *ansa*-metallocenophanes,^[6,7] and Pittman's^[8,9] anionic polymerization of ferrocenylmethyl (meth)acrylates – pioneering work done in the 1970s, which was further developed by us into a truly living methodology^[10] – represent two of the very scarce examples.

A third promising metallo-monomer is vinylferrocene (VFc). This is available in high yields and excellent purities, and was already shown to be polymerizable in the 1950s using free radical processes.^[11] However, molar masses of above $M \approx 4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ are hardly accessible. Anionic VFc polymerization, on the other hand, was thought to be impossible until Nuyken *et al.* proved the feasibility even of that approach in the early 1990s.^[12,13] After that discovery, however, there was a break of fifteen years in the literature on anionic PVFc synthesis, and there are currently still fewer than ten serious papers in the open literature dealing with that topic. Hesitant application of VFc polymerization is primarily because this reaction suffers from severe limitations: as long as the growing species are in the oligomeric state, chain propagation proceeds rapidly and smoothly. However, the rate of chain propagation collapses as soon as the molar mass of the growing macro-anions exceeds values of around $M \approx 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Finally, in the molar-mass regime above $M \approx 8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, chain propagation stops completely prior to quantitative monomer conversion – though the chains are unambiguously still “alive”.

Based on careful analysis of these features, we postulated a working hypothesis rationalizing why the initially rapidly growing PVFc oligomers change into less reactive states, and why they end in an essentially inactive – though still living – state. Based on this hypothesis, we tried to identify efficient measures allowing smooth and quantitative re-activation of the PVFc macro-anions. In the present contribution, we demonstrate that the so-called “carbanion-pump” technique is a powerful tool in this respect: when mixtures of 1,1-dimethylsilacyclobutane (DMSB) as the activating species and 1,1-diphenylethylene (DPE) as the end-capping agent were added to the macro-anions prior to the second monomer, successful synthesis of PVFc-based diblock copolymers with *e.g.* poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(2-vinylpyridine) (P2VP) was possible: PVFc-*b*-PMMA and PVFc-*b*-P2VP diblock copolymers having PVFc block molar masses of up to $M \approx 20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and PMMA/P2VP block molar masses of above $M \approx 100000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ could be realized. Moreover, several PVFc-based copolymers containing larger polycarbosilane segments were prepared.

All in all, our studies led to the conclusion that progressive loss of reactivity is the synergistic result of aggregation of the macro-anions **1** to provide increasingly perfect and static ion clusters and, correlated with that, the formation of a hardly penetrable shell of collapsed and inflexible PVFc chains growing around these aggregated macro-anions. Luckily, the de-activated macro-anions **1** can be re-activated essentially quantitatively by the treatment with DMSB and DPE, which leads to modified PVFc macro-initiators **2** (Scheme 1):



Scheme 1. Synthesis and re-activation of polyvinylferrocene macro-anions for block copolymer syntheses.

Last but not least, studies dealing with thermal behavior and morphology showed all obtained PVFc-based block copolymers to tend to phase separation. For example, fascinating micro-morphologies were obtained for PVFc-*b*-P2VP diblock copolymers when sample preparation was done from aqueous solution using the drop-casting method. Moreover, some of the systems proved to exhibit an unusually high thermal stability.

- [1] D. Wöhrle, A. D. Pomogailo, “*Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties*”, Wiley-VCH, **2003**.
- [2] C. E. Carraher, A. Abd-El-Aziz, C. Pittman, J. Sheats, M. Zeldin, “*A Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*”, Wiley, New York, **2003**.
- [3] A. S. Abd-El-Aziz, I. Manners (Eds), “*Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*”, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, **2007**.
- [4] M. Rehahn, “*Organic-inorganic hybrid polymers*”, In: *Synthesis of Polymers* (Ed. A.-D. Schlüter), Mater. Sci. & Techn. Ser., Wiley-VCH, **1999**, 319.
- [5] I. Manners, “*Synthetic Metal-Containing Polymers*”, VCH, Weinheim, **2004**.
- [6] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- [7] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082.
- [8] C. U. Pittman, J. C. Lai, D. P. Vanderpool, *Macromolecules* **1970**, *3*, 105.
- [9] C. U. Pittman, C. C. Lin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 271.
- [10] M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1463.
- [11] F. S. Arimoto, A. C. Haven Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 6295.
- [12] O. Nuyken, V. Burkhardt, C. Hübsch, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3353.
- [13] V. Burkhardt, “*Synthese ferrocenhaltiger Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung*”, PhD thesis, **1992**, Bayreuth, Germany.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden effiziente Synthesemethoden zur Darstellung hochgradig einheitlicher und hinsichtlich ihrer Molmassen engverteilter ferrocenhaltiger Di- und Triblockcopolymere auf Basis von Vinylferrocen und Ferrocenylmethylemethacrylat entwickelt. Als komplementäre Blöcke kamen Polymere wie Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Poly(2-vinylpyridin) und Polycarbosilane zum Einsatz.

Im Falle des Vinylferrocens war zunächst eine deutliche Verbesserung der Monomersynthese und der Aufreinigung notwendig, um den Anforderungen der anionischen Polymerisation gerecht zu werden. Die Ausbeute an hochreinem Vinylferrocen konnte mittels WITTIG-Reaktion auch nach mehreren Reinigungsschritten auf fast 90% gesteigert werden. Die Angaben der Literatur zur sich anschließenden anionischen Homopolymerisation des Vinylferrocens hatten viele Fragen insbesondere bezüglich stets nur geringer Molekulargewichte und der Ergebnisse zu den bis dato bekannten Blockcopolymeren bezüglich z. B. des Ausbleibens einer Mikrophasenseparation aufgeworfen.

Die eigenen Studien konnten belegen, dass die bis heute bestehenden synthetischen Probleme bei der anionischen Polymerisation von Vinylferrocen der Bildung spezieller Aggregate der aktiven Kettenenden zuzuschreiben ist. Durch systematische Variation der Monomerkonzentration und vor allem durch Zugabe von Salzen konnte hier letztlich eine so weitgehende Verbesserung erreicht werden, dass die Synthesen der Homopolymere jetzt nahezu quantitativ verlaufen und es damit auch erstmals möglich ist, einheitliches, engverteiltes und hochmolekulares Polyvinylferrocen zu erhalten. Die Bildung von nahezu inaktiven Aggregaten während der Polymerisation machte weiterhin eine konventionelle Blockcopolymerisation durch sequentielle Monomerzugabe sowie die für gewisse Segmentkombinationen nötige Endfunktionalisierung der lebenden Termini unmöglich. Mit Hilfe des Konzepts der Carbanionenpumpe konnten die „schlafenden“ Polyvinylferrocenaggregate jedoch wieder in aktive Spezies überführt und danach zu geeigneten Makroinitiatoren umgesetzt werden. Diese Polyvinylferrocen-Makroinitiatoren konnten dann sehr erfolgreich zur Blockcopolymerisation mit MMA und 2VP eingesetzt werden. Auf diese Weise gelang auch die Synthese amphiphiler Polyvinylferrocen-Blockcopolymerer in fast beliebiger Blockzusammensetzung. Diese neuartige Klasse funktionaler Metallo-Polymerer wurde nach entsprechender Präparation auf ihre Mikrophasenseparation im Bulk hin untersucht. Trotz der mit der geringen Kettenflexibilität und der somit sehr hohen Glastemperatur des Polyvinylferrocens verbundenen Schwierigkeiten bei der Probenpräparation konnten letztlich Filme erzeugt und mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie an Dünnschnitten sowie der Differentialthermoanalyse die stets auftretende Mikrophasenseparation bewiesen werden. Im Falle der Poly(vinylferrocen-*b*-(2-vinylpyridin))e wurden außerdem sehr ungewöhnliche, aber auch sehr einheitliche, vesikelartige Strukturen für aus wässrigem Medium präparierte Proben gefunden.

Polyferrocenylmethylemethacrylate wurden im Zuge dieser Arbeit das erste Mal nach verbesserter Monomersynthese und -aufreinigung anionisch bis zu Molekulargewichten von über 150.000 g/mol mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt. Die neuartige Synthese des hochmolekularen Polymers war dabei unter Verwendung eines sterisch gehinderten Initiators in einem polaren Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen und Salzzusatz möglich. Weiterhin gelang es, eine sehr effiziente Methode zur Blockcopolymerisation mit Styrol zu entwickeln. TEM-Aufnahmen

präparierter Dünnschnitte der Blockcopolymere zeigen eindeutig die Mikrophasenseparation der Blöcke im Bulk. Wie im Falle der Polyvinylferrocen-Blockcopolymere handelt es sich dabei um Blockcopolymere mit sehr hohen Glastemperaturen, was eine Ausbildung der Gleichgewichtsmorphologien erkennbar erschwerte. Während die Kugelmorphologie noch eindeutig aufgezeigt werden konnte, kam es bei nur geringfügig höheren PFMMA-Anteilen im Blockcopolymer zu ungewöhnlichen lamellenartigen Strukturen. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um ein umfassendes Verständnis der ungewöhnlichen Strukturbildung und des gesamten Prozesses der Mikrophasenseparation in diesen Metallopolymeren zu erreichen.

Im Hinblick zur Herstellung von neuartigen keramischen Precursoren war eine Generierung von sowohl silizium- wie auch eisenhaltigen Blockcopolymeren angestrebt. Die in dieser Arbeit entwickelten Methoden zur anionischen Homopolymerisation von VFc und FMMA sowie die literaturbekannte Polymerisation des Silaferrocenophans (FS) konnten erfolgreich auf die Blockcopolymerisation mit zwei verschiedenen zyklischen Carbosilanen übertragen werden. Das kommerziell erhältliche Dimethylsilacyclobutan (DMSB) wurde dabei nach geeigneter Aufreinigung und geschickter Wahl der Polymerisationsbedingungen mit den ferrocenhaltigen Monomeren zu einer Vielzahl bisher unbekannter Blockcopolymerer umgesetzt. Ein alternativer siliziumhaltiger Monomerbaustein war das Hydromethylsilacyclobutan (HMSB), dessen Monomer-Synthese wesentlich verbessert und das für die anionische Polymerisation erfolgreich aufgereinigt werden konnte. Die anionische Homopolymerisation des HMSB ergab die bis dato längsten und engverteiltesten Homopolymere ihrer Art. Ebenfalls wurde durch Auffinden der geeigneten Syntheseparameter die Blockcopolymerisation mit allen in dieser Arbeit studierten ferrocenhaltigen Monomeren möglich. Die Mikrophasenseparation dieser neuen Klasse von Blockcopolymeren konnte ebenfalls sehr eindrucksvoll dargestellt werden. Es gilt in Zukunft, geeignete Parameter für diese keramischen Precursoren aufzufinden, um z. B. die im Bulk gefundenen Morphologien nach thermischer Überführung in Keramiken zu erhalten.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass im Zuge dieser Arbeit zahlreiche neuartige Metallo-Blockcopolymere mit sehr hohen Molekulargewichten synthetisiert und charakterisiert wurden. Die hergestellten Materialien liefern hierbei nicht nur die in der Aufgabenstellung geforderten strukturellen Eigenschaften, sondern generierten weiterhin völlig unerwartete Morphologien, deren Potential für künftige Anwendungen noch lange nicht erschöpft ist. Für die Herstellung dieser zukunftssträchtigen Materialien war jedoch zunächst die Aufklärung der widersprüchlichen Phänomene bei der anionischen Homopolymerisation der Metallocen-Monomere von Nöten. Gerade die Ergebnisse zur Synthese von einheitlichem Polyvinylferrocen konnten die immense Komplexität zunächst einfach erscheinender Systeme aufzeigen. Das dort gewonnene Wissen wurde weitergehend sehr gewinnbringend auf viele Metallo-Blockcopolymer-Synthesen angewandt. Es gilt in zukünftigen Arbeiten, ein tieferes Verständnis der teilweise unerwarteten Morphologien zu erhalten und diese für eine Anwendung im z. B. optoelektronischen Bereich nutzbar zu machen. Ebenfalls dürften Untersuchungen zum Einfluss einer partiellen oder vollständigen Oxidation der Eisenzentren auf die Morphologien und Eigenschaften der Materialien von größtem Interesse sein.

10. Literatur

- [1] National Science and Technology Council USA, Nanostructure Science and Technology – A Worldwide Study, **1999**.
- [2] A. Haryono and W. H. Binder, *Small*, **2006**, *2*, 600-611.
- [3] N. L. Rosi, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1547.
- [4] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, **2006**, Wiley-VCH, *Block Copolymers in Nanoscience*.
- [5] <http://www.cnano-rhone-alpes.org/>
- [6] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, **2003**, John Wiley and Sons: Hoboken, New Jersey, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical properties and Applications*.
- [7] H.-C. Kim, S.-M. Park, W.D. Hinsberg, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 146.
- [8] Ronald D. Archer, **2001**, John Wiley and Sons, *Inorganic and Organometallic Polymers*.
- [9] G. Kickelbick, **2007**, Wiley-VCH, *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*.
- [10] A.S. Abd-El-Aziz, I. Manners, **2007**, Wiley-VCH, *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*.
- [11] H.-A. Klok, S. Lecommandoux, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1217.
- [12] R. Stadler, C. Aushra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, L. Leibler, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3080.
- [13] W. Zheng, Z.-G. Wang, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7215.
- [14] F.S. Bates, *Phys. Today* **1999**, *52*, 32.
- [15] Sci-Finder, April **2010**.
- [16] J. Bang, S.M. Jain, Z.B. Li, T.P. Lodge, J.S. Pedersen, E. Kesselman, Y. Talmo, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1199.
- [17] P. Alexandridis, B. Lindman, **2000**, Elsevier, *Amphiphilic Block Copolymers*, Elsevier.
- [18] K. Kita-Tokarczyk, J. Grumelard, T. Haefele, W. Meier, *Polymer* **2005**, *46*, 3540.
- [19] Jae Suk Lee, Akira Hirao, Seiichi Nakahama, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2602.
- [20] G. Liu, J. Ding, A. Guo, M. Herfort, and D. Bazett-Jones, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1851.
- [21] T. Hashimoto, K. Tsutsumi, and Y. Funaki, *Langmuir* **1997**, *13*, 6869.

-
- [22] Schmolka, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1977**, *54*, 110.
- [23] A. Venne, S. Li, R. Mandeville, A.Kabanov, V. Alakhov, *Cancer Res.* **1996**, *56*, 3626.
- [24] A. V. Kabanov, E. V. Batrakova, N. S. Melik-Nubarov, N. A. Fedoseev, T. Yu.Dorodnich , V. Yu., Alakhov, V. P. Chekhonin, I. R. Nazarova, V. A. Kabanov, *Journal of Controlled Release* **1992**, *22*, 141.
- [25] M. Yokoyama, M. Miyauchi, N. Yamada, T. Okano, Y. Sakurai, K. Kataoka, S. Inoue, *Cancer Res.* **1990**, *50*, 1693.
- [26] I. Astafieva, I. Maksimova, E. Lukanidin, V. Alakhov, A. Kabanov, *FEBS Lett.* **1996**, *389*, 278.
- [27] H. Meada, *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2001**, *46*, 169.
- [28] J. Israelachvili, **1992**, Academic Press, *Intermolecular & Surface Forces*.
- [29] A.Choucai, A.Eisenberg, *Eur.Phys.J.E.*, **2003**, *10*, 37.
- [30] G. Kickelbick, **2007**, Wiley-VCH, *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*.
- [31] R. Ulrich, A. Du Chesne, M. Templin, U. Wiesner, *Adv. Mat.*, **1999**,*11*, 141.
- [32] P. R. L. Malenfant, J. Wan, S. T. Taylor, M. Manoharan, *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, 43.
- [33] W. Lu, A. M. Sastry, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **2007**, *20*, 421.
- [34] H.J. Schiff, *Vac. Sci. Technol.B* **2008**, *26*, 458.
- [35] E. Jeoung, T. H. Galow, J. Schotter, M. Bal, A. Ursache, M. T. Tuominen, C. M. Stafford, T. P. Russell,V. M. Rotello, *Langmuir* **2001**, *17*, 6396.
- [36] H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146.
- [37] T. Breiner, K. Kreger, R. Hagen, M. Hackel, L. Kador, A. H. E.Muller, E. J. Kramer, H. W. Schmidt, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2100-2108.
- [38] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer* **2003**, *44*, 6725.
- [39] M.R. Bockstaller , Y. Lapetnikov, S. Margel, E.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5276.
- [40] U. Zoller, **2009**, CRC press, *Handbook of detergents, PART E: Applications*.
- [41] C. G. Göltner, S. Henke, M. C. Weißenberger, M. Antonietti, *Macromolecules* **1997**, *30*, 417-426
- [42] G. Krausch, R. Magerle *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1579.
- [43] I.W. Hamley, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1692.
- [44] J.-F. Gohy, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 65.

-
- [45] M.Q. Li, C.A. Coenjarts, C.K. Ober, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 183.
- [46] M. A. Hillmyer, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 137.
- [47] R.A. Segalman, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **2005**, *48*, 191.
- [48] J.Y. Cheng, C.A. Ross, H.I. Smith, E.L. Thomas, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2505.
- [49] M.P. Stoykovich, P.F. Nealey, *Mater. Today* **2006**, *9*, 20.
- [50] S. Krishnamoorthy, C. Hinderling, H. Heinzelmann, *Mater. Today* **2006**, *9*, 40.
- [51] M.J. Fasolka, A.M. Mayes, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 323.
- [52] C.T. Black, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 163116.
- [53] K. Sipkens, *Med. Device Technol.* **2000**, *11*, 8.
- [54] H. Pol, *Med. Device Technol.* **1995**, *6*, 18.
- [55] W. Leventon, *Med. Device & Diagnostic Industry* **2005**, *Jan.*, 88.
- [56] F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, *41*, 525.
- [57] F.S. Bates, *Science*, **1991**, *251*, 898.
- [58] I.W. Hamley, **1998**, Oxford New York, *The Physics of Block Copolymers*.
- [59] V. Abetz, **2005**, Springer, *Block Copolymers*.
- [60] I.W. Hamley, **2004**, Wiley-VCH, *Developments in Block Copolymer Science and Technology*.
- [61] G. R. Strobl, **1997**, Springer, *The Physics of Polymers: Concepts for understanding Their Structures and Behavior*.
- [62] P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **1942**, *10*, 41.
- [63] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* **1976**, *9*, 879.
- [64] D. F. Leary, M. C. Williams, *Polym. Lett.* **1970**, *8*, 335.
- [65] A. N. Semenov, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2849.
- [66] A. N. Semenov, *Soviet Phys. JETP* **1985**, *61*, 733
- [67] C.M. Papadakis, K. Almdal, K. Mortensen, D. Posselt, *J. Phys. France II* **1997**, *7*, 1829.
- [68] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.

-
- [69] V. Abetz, P. F. W. Simon, *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, 189, 125.
- [70] M.W. Matsen, F.S. Bates, *Macromolecules* **1996**, 29, 1091.
- [71] E. Helfand, *Macromolecules* **1975**, 8, 552.
- [72] M.W. Matsen, M.Schick, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 2660.
- [73] P.D. Olmsted, S.T. Milner, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 936.
- [74] M.F. Schulz, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 86.
- [75] D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1994**, 27, 4063.
- [76] Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* **1992**, 25, 5408.
- [77] W. Zheng, Z.-G. Wane, *Macromolecules* **1996**, 28, 7215.
- [78] Y. V. Lyatskaya, T. M. Birshtein, *Polymer* **1995**, 36, 975.
- [79] C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules* **1993**, 26, 2171.
- [80] J. Beckmann, C. Auschra, R. Stadler, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, 15, 67.
- [81] U. Krappe, R. Stadler, I. Voigt-Martin, *Macromolecules* **1995**, 28, 4558.
- [82] U. Breiner, U. Krappe, R. Stadler, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 567.
- [83] K. Jung, Volker Abetz, R. Stadler, *Macromolecules* **1996**, 29, 1076.
- [84] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1051.
- [85] U. Breiner, U. Krappe, E. L. Thomas, R. Stadler, *Macromolecules* **1998**, 31, 135.
- [86] V. Abetz, T. Goldacker, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 16.
- [87] S. Brinkmann, *Doctoral Thesis*, Mainz **1998**.
- [88] W. Kaim, B. Schwederski, **1994**, Wiley-VCH, *Bioinorganic Chemistry*.
- [89] Ian Manners, **2004**, Wiley-VCH, *Synthetic Metal-Containing Polymers*.
- [90] J. E. Sheats, C. E. Carraher Jr., C. U. Pittman, **1985**, Springer US, *Metal-Containing Polymeric Systems*.
- [91] V. Bellas, M. Rehahn, *Angewandte Chemie* **2007**, 27, 5174.

-
- [92] A. S. Abd-El-Aziz, I. Manners, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and materials* **2005**, *15*, 157.
- [93] A. S. Abd-El-Aziz, E. K. Todd, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *246*, 3.
- [94] M. Szwarc, **1983**, Springer-Verlag, *Advances in Polymer Science*.
- [95] R. D. Archer, **2001**, Wiley-VCH, *Inorganic and Organometallic Polymers*.
- [96] A.S. Abd-El-Aziz, I. Manners, **2007**, Wiley-Interscience *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*.
- [97] G.R. Whittell, I. Manners, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3439.
- [98] D. Wöhrle, A.D. Pomogailo, **2003**, Wiley-VCH, *Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties*.
- [99] C.E. Carraher, A.S. Abd-El-Aziz, C. Pittman, J. Sheats, M.A. Zeldin, **2003**, Wiley New York, *Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*.
- [100] T.J. Kealey, L.P. Pauson, *Nature* **1951**, *169*, 1039.
- [101] C. Elschenbroich, **2005**, 5. Auflage, Teubner, *Organometallchemie*.
- [102] P. Stepnicka, **2008**, Wiley, *Ferrocenes*.
- [103] Europäische Patentschrift, 0689577B1.
- [104] F.S. Arimoto, A.C. Haven, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295.
- [105] C.U. Pittman, Jr., J.C. Lai, D.P. Vanderpool, M. Good, R. Prados, *Macromolecules* **1970**, *3*, 746.
- [106] C.U. Pittman, Jr., B. Suryanarayanan, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7916.
- [107] M. Rehahn, *Acta Polymer.* **1998**, *49*, 201.
- [108] P. Nguyen, G.-E. Paloma, I. Manners, *Chem. Reviews*, **1999**, *99*, 1515.
- [109] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712.
- [110] J.L. Fillaut, J. Linares, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 2460.
- [111] B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 2575.
- [112] Chuji Aso, Toyoki Kunitake, Toshihide Nakashima, *Die Makromolekulare Chemie* **1969**, *124*, 232.
- [113] M. George, G. Hayes, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 1049.

-
- [114] M. George, G. Hayes, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 475.
- [115] M. George, G. Hayes, *Polymer*. **1974**, *15*, 397.
- [116] J.C. Lai, T. Rounsefell, C. U. Pittman, Jr., *J. Polym. Sci. Part A-1* **1971**, *9*, 651.
- [117] C.U. Pittman, Jr., P. L. Grube, *J. Polym. Sci. A-1* **1971**, *9*, 3175.
- [118] C.U. Pittman, Jr., P. L. Grube, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1974**, *18*, 2269.
- [119] C.U. Pittman, Jr., R. L. Voges, J. Elder, *Polym. Letters* **1971**, *4*, 291.
- [120] K. L. Robinson, N. S. Lawrence, *Electroanalysis* **2006**, *7*, 677.
- [121] M. Baumert, J. Fröhlich, M. Stieger, H. Frey, R. Mülhaupt, H. Plenio, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 203.
- [122] C. U. Pittman, Jr., *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and materials*, **2005**, Vol. *15*, 33.
- [123] C.C. Lin, C. U. Pittman, Jr., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1979**, *17*, 271.
- [124] O. Nuyken, V. Burkhardt, Ch. Hübsch, *Macromol. Chem. Phys*, **1997**, *198*, 3353.
- [125] V. Burkhardt, **1992**, Ph.D. Thesis, Bayreuth, Germany, *Synthese ferrocenhaltiger Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung*.
- [126] D.A. Durkee, H.B. Eitouni, E.D. Gomez, M.W. Ellsworth, A.T. Bell, N.P. Balsara, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2003.
- [127] T. Higashihara, R. Faust, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7453.
- [128] F. Yan, T. Higashihara, R. Mosurkal, L. Li, K. Yang, R. Faust, J.J. Kumar, *Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2008**, *45*, 910.
- [129] M. E. Wright, E. G. Toplikar, R. F. Kubin, M. D. Seltzer, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1838.
- [130] K. H. Pannell, J. M. Rozell, J. M. Zeigler, *Macromolecules* **1988**, *21*, 276.
- [131] P. Wisian-Neilson, C. Zhang, K. A. Koch, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1808.
- [132] H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, G. H. Riding, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9596.
- [133] D. Albagli, G. Bazan, M. S. Wrighton, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4150.
- [134] C. U. Pittman, J. C. Lai, D. P. Vanderpool, *Macromolecules* **1970**, *3*, 105.
- [135] C. U. Pittman, A. Hirao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 1677.

-
- [136] C. U. Pittman, A. Hirao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 1197.
- [137] C. U. Pittman, C. C. Lin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 271.
- [138] H. Rosenberg, E. W. Neuse, *Journal of Organometallic Chemistry* **1966**, *6*, 76.
- [139] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *Polymer Reviews* **1970**, *4*, 1.
- [140] H. Plenio, J. Hermann, A. Sehring, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1820.
- [141] A. Togni, T. Hayashi, **1995**, Wiley-VCH, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*.
- [142] G. Wilbert, S. Traud, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3769.
- [143] K. J. Watson, J. Zhu, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 462.
- [144] M. G. Meirim, E. W. Neuse, G. Caldwell, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1998**, *8*, 225.
- [145] M. D. Rausch, P. V. Roling, A. Siegel, *J. Chem. Soc. D* **1970**, *8*, 502.
- [146] P. V. Roling, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 729.
- [147] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127.
- [148] M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Meade, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 1.
- [149] L. Bednarik, R. C. Gohdes, E. W. Neuse, *Trans. Met. Chem.* **1977**, *2*, 212.
- [150] P. Park, A. J. Lough, D. A. Foucher, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3810.
- [151] E. W. Neuse, L. Bednarik, *Macromolecules* **1979**, *12*, 187.
- [152] T. Yamamoto, K.-I. Sanechika, A. Yamamoto, M. Katada, I. Motoyama, H. Sano, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *73*, 75.
- [153] R. Knapp, U. Velten, M. Rehahn, *Polymer* **1998**, *39*, 5827.
- [154] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- [155] C. Simionescu, T. Lixandru, L. Tataru, I. Mazilu, M. Vata, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *238*, 363.
- [156] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12683.
- [157] I. Manners, *Science* **2001**, *294*, 1664.
- [158] K. Kulbaba, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 711.

-
- [159] J. Q. Lu, T. E. Kopley, N. Moll, D. Roitman, D. Chamberlin, Q. Fu, J. Liu, T. P. Russell, D. A. Rider, I. Manners, M. A. Winnik, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2227.
- [160] S. Lastella, Y. J. Jung, H. Yang, R. Vajtai, P. M. Ajayan, C. Y. Ryu, D. A. Rider, I. Manners, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1791.
- [161] J. A. Massey, K. N. Power, M. A. Winnik, I. Manners, *Adv. Mat.* **1998**, *18*, 1559.
- [162] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, E. L. Thomas, G. J. Vancso, *J. Poly. Sci. B-Poly. Phys.* **1999**, *37*, 1009.
- [163] W. Li, N. Sheller, M. D. Foster, D. Balaishis, I. Manners, B. Annis, J. -S. Lin, *Polymer* **2000**, *41*, 719.
- [164] H. B. Eitouni, N. P. Balsara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7446.
- [165] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720.
- [166] V. Bellas, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Comm.* **2007**, *28*, 1415.
- [167] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8319.
- [168] C. Kloninger, D. Knecht, M. Rehahn, *Polymer* **2004**, *45*, 8323.
- [169] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *28*, 833.
- [170] V. Bellas, M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 320.
- [171] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, J. E. van den Enk, V. Z.-H. Chan, E. L. Thomas, G. J. Vancso, *Adv. Mat.* **2000**, *12*, 98.
- [172] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102.
- [173] L. Cao, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8258.
- [174] H. Wang, X. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12921.
- [175] X. Wang, K. Liu, A. C. Arsenault, D. A. Rider, G. A. Ozin, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5630.
- [176] T. Chen, L. Wang, G. Jiang, J. Wang, X. Dong, X. Wang, J. Zhou, C. Wang, W. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 4624.
- [177] X. Wang, H. Wang, D. J. Frankowski, P. G. Lam, P. M. Welch, M. A. Winnik, J. Hartmann, I. Manners, R. J. Spontak, *Adv. Mat.* **2007**, *19*, 2279.
- [178] X.-S. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3703.

-
- [179] K. T. Kim, G. W. M. Vandermeulen, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4958.
- [180] X. S. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9146.
- [181] D. A. Rider, K. Liu, J.-C. Eloi, L. Vanderark, L. Yang, J.-Y. Wang, D. Grozea, Z.-H. Lu, T. P. Russell, I. Manners, *ACS Nano* **2008**, *2*, 263.
- [182] J. K. Li, S. Zou, D. A. Rider, I. Manners, G. C. Walker, *Adv. Mat.* **2008**, *20*, 1989.
- [183] R. Rulkens, R. Resendes, A. Verma, I. Manners, K. Murti, E. Fossum, P. Miller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8165.
- [184] V. P. Chuang, C. A. Ross, J. Gwyther, I. Manners, *Adv. Mat.* **2009**, *21*, 3789.
- [185] H. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3784.
- [186] Y. Wang, N. Coombs, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1432.
- [187] M. Roerdink, T. S. v. Zanten, M. A. Hempenius, Z. Zhong, J. Feijen, G. J. Vancso, *Macromol. Rap. Com.* **2007**, *28*, 2125.
- [188] F. He, T. Gädt, M. Jones, G. D. Scholes, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7953.
- [189] M. A. Hempenius, C. Cirimi, J. Song, G. J. Vancso, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2324.
- [190] J. Huo, L. Wang, H.-J. Yu, L.-B. Deng, J.-F. Zhou, Q. Yang, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2007**, *20*, 2880.
- [191] K. L. Robinson, N. S. Lawrence, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 677.
- [192] J. E. Hudson, H. D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6303.
- [193] H. Patel, X. Li, H. Karan, *Biosens. Bioelectron.* **2003**, *18*, 1073.
- [194] S. Yajima, O. Omori, *Nature* **1977**, *267*, 823.
- [195] B.-Z. Tang, R. Petersen, D. A. Foucher, A. Lough, N. Coombs, R. Sodhi, I. Manners, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *6*, 523.
- [196] R. Petersen, D. A. Foucher, B.-Z. Tang, A. Lough, N. P. Raju, J. E. Greedan, I. Manners, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2045.
- [197] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Science* **2000**, *287*, 1460.
- [198] M. Ginzburg, M. J. MacLachlan, S. M. Yang, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, R. H. Herber, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2625.

-
- [199] K. Liu, S. Fournier-Bidoz, G. A. Ozin, I. Manners, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1781.
- [200] D. J. Frankowski, S. Fournier-Bidoz, I. Manners, G. A. Ozin, S. A. Khan, R. J. Spontak, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2398.
- [201] S. B. Clendenning, S. Aouba, M. S. Rayat, D. Grozea, J. B. Sorge, P. M. Brodersen, R. N. S. Sodhi, Z.-H. Lu, C. M. Yip, M. R. Freeman, H. E. Ruda, I. Manners, *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 215.
- [202] J.F. Gohy, B.G.G. Lohmeijer, A. Alexeev, X.S. Wang, I. Manners, M.A. Winnik, U.S. Schubert, *J. Chem. Eur.* **2004**, *10*, 4315.
- [203] X. Wang, M.A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1928.
- [204] K. Liu, S. Fournier-Bidoz, G. A. Ozin, I. Manners, *Macromolecules* **2009**, *42*, 40.
- [205] Q. Sun, J. W. Y. Lam, K. Xu, H. Xu, J. A. K. Cha, P. C. L. Wong, G. Wen, X. Zhang, X. Jing, F. Wang, B. Z. Tang, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2617.
- [206] K. Liu, S.B. Clendenning, L. Friebe, W.Y. Chan, X.B. Zhu, M.R. Freeman, G. C. Yang, C. M. Yip, D. Grozea, Z.-H. Lu, I. Manners, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2591.
- [207] M. J. MacLachlan, P. Aroca, N. Coombs, I. Manners, G. A. Ozin, *Adv. Mat.* **1999**, *10*, 144.
- [208] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3878.
- [209] K. Kulbaba, A. Cheng, A. Bartole, S. Greenberg, R. Resendes, N. Coombs, A. Safa-Sefat, J. E. Greedan, H. D. H. Stöver, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12522.
- [210] J. Lu, D. Chamberlin, D. A. Rider, M. Liu, I. Manners, T. P. Russell, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5792.
- [211] L. Wang, J. Huo, H. Yu, T. Chen, L. Deng, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.* **2007**, *17*, 121.
- [212] I. Manners, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2002**, *4*, 221.
- [213] M. Tzolov, P. W. Cyr, E.H. Sargent, I. Manners, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1990.
- [214] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *48*, 943.
- [215] P.W. Cyr, E. J. D. Klem, E. H. Sargent, I. Manners, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5770.
- [216] J. Q. Lu, D. A. Rider, E. Onyegam, H. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, Q. Cheng, Q. Fu, J. Liu, *Langmuir* **2006**, *22*, 5174.
- [217] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *189*, 1.
- [218] <http://goldbook.iupac.org/L03597.html>, **2010**.
- [219] K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, **2009**, Wiley-VCH, *Controlled and Living Polymerizations*.

-
- [220] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
- [221] M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168.
- [222] M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1984**, 17, 265.
- [223] A. Nagy, R. Faust, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* **1986**, 15, 317.
- [224] R. Faust, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci. Part A: Chem. Ed.* **1987**, 25, 1847.
- [225] T. Higashihara, R. Faust, K. Inoue, A. Hirao, *Macromolecules* **2008**, 41, 5616.
- [226] D. Greszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1994**, 27, 638.
- [227] A. Goto, T. Fukuda, *Prog. Pol. Sci.* **2004**, 29, 329.
- [228] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, M. Okubo, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3747.
- [229] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
- [230] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
- [231] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661.
- [232] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
- [233] C. Barner-Kowollik, **2007**, Wiley-VCH, *Handbook of RAFT Polymerization*.
- [234] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, 31, 5559.
- [235] A. Favier, M.-T. Charreyre, *Macromol. Rap. Commun.* **2006**, 27, 653.
- [236] J. B. Edson, Z. Wang, E. J. Kramer, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4968.
- [237] Y.-M. Jeon, S. J. Park, J. Heo, K. Kim, *Organometallics* **1998**, 17, 3161.
- [238] V.C. Gibson, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 37.
- [239] D.S. Breslow, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 1141
- [240] B.R. Maughon, R.H. Grubbs, *Macromolecules* **1997**, 30, 3459.
- [241] M.S.B. Schuster, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124.
- [242] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1565.
- [243] S. B. Myers, R. A. Register, *Macromolecules* **2008**, 41, 5283.

-
- [244] J. B. Matson, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5626.
- [245] M. K. Mahanthappa, F. S. Bates, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7890.
- [246] R. Brückner, **2004**, Spektrum Verlag, *Reaktionsmechanismen*.
- [247] G. Odian, **2004**, VCH, *Principles of Polymerization*.
- [248] J. Clayden, **2002**, Pergamon, *Organolithiums: Selectivity for Synthesis*.
- [249] H. Hostalka, G.V. Schulz, *Z. phys.Chem. NF*, **1965**, *45*, 286.
- [250] H.-G. Elias, **1990**, Hüthig & Wepf Verlag Basel, *Makromoleküle Band 1*.
- [251] H. Hostalka, R. V. Figini, G. V. Schulz, *Makromol. Chem.* **1963**, *71*, 198.
- [252] C. Geacintov, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2508.
- [253] P. J. Flory, *J.Am.Chem.Soc.* **1940**, *62*, 1561.
- [254] R. G. Beaman, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3115.
- [255] W. H. Stockmayer, F. W. Billmeyer, J. K. Beasley, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1955**, *6*, 359.
- [256] M. Szwarc, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1980**, *18*, 493.
- [257] M. Morton, F. R. Ells, *J. Polym. Sci.* **1962**, *61*, 25.
- [258] M. Morton, L. J. Fetters, *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.* **1967**, *2*, 71.
- [259] J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules* **1975**, *8*, 251.
- [260] G. Helary, M. Fontanille, *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 345.
- [261] H. Sadek, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5905.
- [262] R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5059.
- [263] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2597.
- [264] A. Hirao, S. Loykulnant, T. Ishizone, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1399.
- [265] S. Nakahama, A. Hirao, *Prog. Polym. Sci.* **1990**, *15*, 299.
- [266] A. Hirao, S. Nakahama, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 283.
- [267] M. Morton, **1983**, Academic Press, New York, *Anionic Polymerization: Principle and Practice*.
- [268] M. Morton, L. J. Fetters, E. E. Bostick, *J. Polym. Sci. Part C* **1963**, *1*, 311.

-
- [269] A. F. Johnson, D. J. Worsfold, *J. Polym. Sci. Part C* **1965**, 3, 449.
- [270] H. L. Hsieh, R. P. Quirk, **1996**, Marcel Dekker Inc., *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications (Plastics Engineering)*.
- [271] M. Szwarc, A. Rembaum, *J. Polym. Sci.* **1956**, 22, 189.
- [272] H. Schreiber, *Makromol. Chem.* **1960**, 36, 86.
- [273] W. E. Goode, F. H. Owens, R. P. Fellmann, W. H. Snyder, J. E. Moore, *J. Polym. Sci.* **1960**, 46, 317.
- [274] W. E. Goode, F. H. Owens, W. L. Myers, *J. Polym. Sci.* **1960**, 47, 75.
- [275] D. L. Glusker, E. Stiles, B. Yoncoskie, *J. Polym. Sci.* **1961**, 49, 297.
- [276] D. L. Glusker, I. Lysloff, E. Stiles, *J. Polym. Sci.* **1961**, 49, 315.
- [277] D. L. Glusker, R. A. Galluccio, R. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 187.
- [278] Sonja Krause, Lester Defonso, Donald L. Glusker, *J. Polym. Sci.* **1965**, 3, 1617.
- [279] R. K. Graham, D. L. Dunkelberger, W. E. Goode, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 400.
- [280] D. M. Wiles and S. Bywater, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, **61**, 150.
- [281] T. Ishizone, K. Yoshimura, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1998**, 31, 8706.
- [282] A. Nishioka, H. Watanabe, K. Abe, Y. Sono, *J. Polym. Sci.* **1960**, 48, 241.
- [283] T. Miyamoto, S. Tomoshige, H. Inagaki, *Makromol. Chem.* **1975**, 176, 3035.
- [284] P. Dubois, O. Coulembier, **2009**, Wiley-VCH, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*.
- [285] R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, **2000**, Kluwer Academic Publishers, *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis*.
- [286] Q. D. Nghiem, D.-P. Kim, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3735.
- [287] K. Matsumoto, H. Shimazu, M. Deguchi, H. Yamaoka, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 3207.
- [288] X. Liao, W. P. Weber, *Polym. Bull.* **1992**, 28, 281.
- [289] S. Kawahara, A. Nagai, T. Kazama, A. Takano, Y. Isono, *Macromolecules* **2004**, 37, 315.
- [290] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunogues, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1443.
- [291] L. Friebe, K. Liu, B. Obermeier, S. Petrov, P. Dube, I. Manners, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2630.

-
- [292] K. Matsumoto, H. Shimazu, M. Deguchi, H. Yamaoka, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 3207.
- [293] C. Kloninger, M. Rehahn, *M. Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 28, 833.
- [294] C. Kloninger, M. Rehahn, *Metal-Containing and Metallosupramolecular Polymers and Materials*; Schubert, U. S., Newkome, G. R., Manners, I., Eds.; ACS Symposium Series 928; American Chemical Society: Washington, DC, **2006**; p 292.
- [295] C. Kloninger, M. Rehahn, *Metal-Containing and Metallosupramolecular Polymers and Materials*; Schubert, U. S., Newkome, G. R., Manners, I., Eds.; ACS Symposium Series 928; American Chemical Society: Washington, DC, **2006**; p 356.
- [296] C. Kloninger, D. Knecht, M. Rehahn, *Polymer* **2004**, 45, 8323.
- [297] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, 37, 8319.
- [298] U. Datta, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1615.
- [299] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, 37, 1720.
- [300] Dissertation Christian Kloninger, **2003**, TU Darmstadt.
- [301] C. Johann, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, 2, 687.
- [302] R. Fayt, R. Forte, C. Jacobs, R. Jerome, T. Ouhadi, Ph. Teyssie, S. K. Varshney, *Macromolecules* **1987**, 20, 1442.
- [303] S. K. Varshney, J. P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1990**, 23, 2618.
- [304] J.-S. Wang, R. Jerome, P. Bayard, L. Baylac, M. Patin, P. Teyssie, *Macromolecules* **1994**, 27, 4615.
- [305] S. K. Varshney, R. Jerome, P. Bayard, C. Jacobs, R. Fayt, P. Teyssie, *Macromolecules*, **1992**, 25, 4457.
- [306] P. Bayard, R. Jérôme, P. Teyssié, S. Varshney, J. S. Wang, *Polym. Bull.* **1994**, 32, 381.
- [307] D. Baskaran, S. Chakrapani, S. Sivaram, *Macromolecules* **1995**, 28, 7315.
- [308] D. Baskaran, A. H. E. Müller, S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1901.
- [309] D. G. H. Ballard, R. J. Bowles, D. M. Haddleton, S. N. Richards, R. Sellens, D. L. Twose, *Macromolecules* **1992**, 25, 5907.
- [310] H. Schlaad, B. Schmitt, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **1998**, 31, 573.

-
- [311] D. Baskaran, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 890.
- [312] P. Rempp, E. Franta, J.-E. Herz, *Adv. Polym. Sci.* **1988**, *86*, 147.
- [313] B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3825.
- [314] J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4560.
- [315] P. R. Andres, U. S. Schubert, *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 1043.
- [316] I. M. Henderson, R. C. Hayward, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3249.
- [317] F. Schlütter, A. Wild, A. Winter, M. D. Hager, A. Baumgaertel, C. Friebe, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2759.
- [318] C. Guerrero-Sanchez, B. G. G. Lohmeijer, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10388.
- [319] K. A. Aamer, G. N. Tew, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1990.
- [320] W Wang, T. Li, T. Yu, F. Zhu, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9750.
- [321] T. P. Lodge, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3827.
- [322] H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4960.
- [323] S. Fleischmann, H. Komber, D. Appelhans, B. I. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1050.
- [324] J. A. Opsteen, J. C. M. v. Hest, *Chem. Commun* **2005**, *1*, 57.
- [325] G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, H. E. Schroeder, **1996**, Carl Hanser Verlag, München, Wien, New York, *Thermoplastic Elastomers*.
- [326] C.S. Schollenberger, H. Scott, G.R. Moore, *Rubber World* **1958**, *137*, 549.
- [327] S. Abdou-Sabet, H.-G. Wussow, L. M. Ryan, L. Plummer, D. Judas, H. F. Vermeire, **1995**, 633-664, B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, VCH Weinheim, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [328] I. Roy, *Plastverarbeiter* **1993**, *44*, 48.
- [329] H.-G. Hoppe, *Plastverarbeiter* **1993**, *44*, 75.
- [330] P. Stahl, *Kunststoffe* **1992**, *82*, 749.
- [331] G. Holden, E.T. Bishop, N.R. Legge, *J. Polym. Sci. C* **1969**, *26*, 37.

-
- [332] T. Werner, M. Fehlings, *Kunststoffe* **2002**, 92, 106.
- [333] S.L. Cooper, A.V. Tobolsky, *Textile Res.* **1966**, 36, 800.
- [334] G. Kraus, G.T. Gruver, *Trans. Soc. Rheol.* **1969**, 13, 15.
- [335] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 19, 114.

Darmstadt, 27. September 2010

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Markus Gallei)

Darmstadt, 27. September 2010

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Markus Gallei)

